HANDBUCH

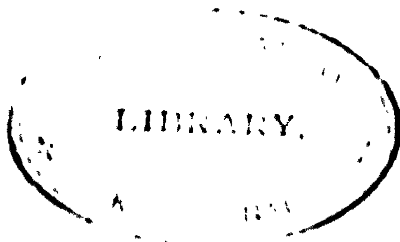
DER

SPECTROSCOPIE

VON

H. KAYSER

PROFESSOR DER PHYSIK AN DER UNIVERSITÄT BONN



DRITTER BAND

MIT 3 TAFELN UND 94 FIGUREN.

LEIPZIG

VERLAG VON S. HIRZEL

1905



habe es ins Deutsche übersetzt, und für manche Härten des Ausdrucks, vielleicht auch für manche Incorrectheiten muss ich die Verantwortung übernehmen.

Ausser Prof. Hartley habe ich auch noch Dr. H. Konen zu danken, der mich beim Korrecturlesen unterstützt hat.

Ich habe im Vorwort zum ersten Bande die Bitte ausgesprochen, mich in dem Bestreben, möglichste Vollständigkeit der Litteraturangaben zu erreichen, dadurch zu unterstützen, dass ich auf Irrthümer oder übersehene Arbeiten aufmerksam gemacht werde. Indem ich allen denen, welche dieser Bitte nachgekommen sind, meinen Dank sage, wiederhole ich die Bitte, die für keinen Theil des Werkes mehr am Platz sein wird, als für diesen Band.

Bonn, Januar 1905.

H. Kayser.

VORWORT.

Nach meinem ursprünglichen Plan sollte der dritte Band unsere gesammten Kenntnisse über die Absorption des Lichtes enthalten, aber während der Arbeit schwoll das Material in einer solchen Weise an, dass ich mich genöthigt gesehen habe, es auf zwei Bände zu vertheilen. Dieser Band enthält die Beschreibung der Methoden und Apparate zur Untersuchung der Absorptionsspectra, die Darstellung unserer Kenntnisse über die Abhängigkeit der Absorption von der Constitution, endlich eine Zusammenstellung des Beobachtungsmaterials für unorganische und künstliche organische Stoffe. Für den nächsten Band ist aufgespart die Besprechung der natürlichen organischen Farbstoffe aus dem Pflanzen- und Thierreich, ferner der Erscheinungen, die mit der Absorption zusammenhängen, nämlich die Dispersion, die Fluorescenz, endlich die Phosphorescenz.

Die Arbeit an diesen beiden Bänden ist, wie der kundige Leser leicht sehen wird, eine äusserst mühevolle und doch wenig angenehme gewesen, es ist Handlangerarbeit, die sich meist auf Sammeln und Sortiren eines minderwerthigen Beobachtungsmaterials beschränkt. Ich hoffe aber, dass man meine Arbeit nicht für unnütz halten wird; wenn auch theoretisch wenig Ergebnisse gewonnen sind, so ist doch für practische Zwecke eine Sammlung des vorliegenden Beobachtungsmateriales wichtig, und eine solche Sammlung ist auch die Vorbedingung für weiteres theoretisches Arbeiten. In diesen beiden Richtungen wird, so denke ich, meine Mühe nicht vergeblich gewesen sein.

Das dritte Kapitel danke ich Prof. W. N. Hartley aus Dublin, der mehr als alle übrigen Forscher zusammen über die Frage des Zusammenhanges zwischen Constitution und Absorption gearbeitet hat, und der mir daher in erster Linie berufen schien, eine zusammenfassende Darstellung zu geben, auch wäre ich selbst dazu kaum im Stande gewesen, da meine chemischen Kenntnisse nicht ausreichend und vor Allem nicht geläufig genug gewesen wären, das lernt sich nur bei fortdauernder Beschäftigung mit den Feinheiten der organischen Chemie. Prof. Hartley hat das Kapitel englisch geschrieben, ich

habe es ins Deutsche übersetzt, und für manche Harten des Ausdrucks, vielleicht auch für manche Incorrectheiten muss ich die Verantwortung übernehmen.

Ausser Prof. Hartley habe ich auch noch Dr. H. Konen zu danken, der mich beim Korrecturlesen unterstützt hat.

Ich habe im Vorwort zum ersten Bande die Bitte ausgesprochen, mich in dem Bestreben, möglichste Vollständigkeit der Litteraturangaben zu erreichen, dadurch zu unterstützen, dass ich auf Irrthümer oder übersehene Arbeiten aufmerksam gemacht werde. Indem ich allen denen, welche dieser Bitte nachgekommen sind, meinen Dank sage, wiederhole ich die Bitte, die für keinen Theil des Werkes mehr am Platz sein wird, als für diesen Band.

Bonn, Januar 1905.

H. Kayser.

INHALTSVERZEICHNISS.

KAPITEL I.

APPARATE UND METHODEN ZUR UNTERSUCHUNG DER ABSORPTION.

ERSTER ABSCHNITT.

Wesen und Gesetze der Absorption.

1. Wenn man weisses Licht durch eine Schicht irgend eines Mediums hindurchgehen lässt und bestimmt die Intensität des Lichtes vor dem Eintritt in die Schicht und nach dem Austritt, so findet man, dass das Licht geschwächt worden ist. Ein Theil des Verlustes erklärt sich dadurch, dass beim Eintritt entsprechend der Differenz der Brechungsexponenten der Medien ein Bruchtheil des auffallenden Lichtes reflectirt worden ist. Aber diesen Bruchtheil kann man nach den Fresnelschen Formeln berechnen, und dann findet man, dass er kleiner ist, als der gesammte Verlust. Es ist also ein Theil des Lichtes in der Schicht verloren gegangen, man sagt, die Schicht habe das Licht absorbirt.

Im Allgemeinen wird das austretende Licht auch nicht mehr weisses sein, sondern gefärbt erscheinen; wenn wir auch die ultrarothen und ultravioletten Strahlen berücksichtigen, können wir in erweitertem Sinne sagen, dass das durchgegangene Licht immer gefärbt ist. Das Licht hat also nach dem Durchgange eine andere Zusammensetzung, als vorher, von den verschiedenfarbigen, im weissen Licht in bestimmter Mischung vorhandenen Strahlen sind verschiedene Bruchtheile absorbirt worden. Um Einblick in die Erscheinung zu erhalten, müssen wir also die Wirkung der Schicht auf jede einzelne Wellenlänge, oder practisch auf schmale Streifen des Spectrums untersuchen, wir müssen das Licht vor und nach dem Durchgang zu einem Spectrum ausbreiten und die Intensität in diesen beiden Spectren Stück für Stück vergleichen.

Dabei findet man im Allgemeinen für feste und flüssige Schichten, dass sich die Grösse des Verlustes nur langsam ändert, wenn man von einer Stelle des Spectrums zu benachbarten übergeht. Ist diese Aenderung eine sehr langsame, so spricht man von einer allgemeinen Absorption durch die Schicht; findet man aber in einzelnen Fällen, dass bestimmte Theile des Spectrums erheblich mehr geschwächt sind als die Nachbartheile, so spricht man von einer selectiven Absorption der betreffenden Wellenlängen. Ein wirklicher Unterschied zwischen diesen Arten der Absorption ist natürlich nicht vorhanden, in Wahrheit ist jede Absorption eine selective, und es hängt vielfach nur von dem benutzten Apparate, von der Dispersion des Spectroscops ab,

ob wir eine Absorptionserscheinung als allgemeine oder selective bezeichnen wollen.

Da Licht von bestimmter Intensität eine bestimmte Menge Energie repräsentirt, so bedeutet die Absorption, dass ein bestimmter Bruchtheil der im Licht vorhanden gewesenen kinetischen Energie in andere Formen umgewandelt ist, da Energie nicht verloren gehen kann. Mit der Absorption ist also stets irgend eine Arbeitsleistung des Lichtes verbunden, wie umgekehrt irgend eine Arbeitsleistung, d. h. irgend eine Wirkung des Lichtes, Absorption voraussetzt. Die Wirkungen des Lichtes können sehr verschiedener Art sein; aber es scheint, als könne man im Wesentlichen chemische Wirkungen und Wärmewirkungen unterscheiden. Zu ersteren werden neben den klar erkennbaren chemischen Wirkungen, wie photographischen Processen, Bildung allotroper Modificationen u. s. w. vielleicht auch die Erregung von Fluorescenz und Phosphorescenz, die Wirkung auf Selen und anderes zu zählen sein.

2. Der häufigste und daher wichtigste Fall ist aber der, dass durch das absorbirte Licht Wärme erzeugt wird, dass also die kinetische Energie des Lichtäthers in kinetische Energie der ponderablen Materie umgewandelt wird. Wie dieser Vorgang stattfindet, ist aber unbekannt. Es ist sehr merkwürdig, dass man kaum einen Versuch findet, ihn klar zu machen, die übliche Erklärungsweise vielmehr vor den Schwierigkeiten vollständig die Augen verschliesst.

Ich habe bereits im ersten Bande § 19 ausgeführt, dass man in der ersten Zeit nach der Entdeckung von characteristischen Absorptionserscheinungen im allgemeinen geneigt war, sie durch Interferenz zu erklären, die man mit Erfolg zum Verständniss der Farben dünner Blättchen verwandt hatte. Diese Vorstellung passt allerdings gar nicht zu den Erscheinungen, aber bis zur Mitte des vorigen Jahrhunderts tritt sie von Zeit zu Zeit immer wieder auf. Daneben entwickelt sich, zuerst wohl bei Herschel, eine andere Vorstellung, welche an die Fähigkeit der kleinsten materiellen Theilchen, je nach ihrem Bau verschiedene bestimmte Schwingungen auszuführen, anknüpft. Die Art, wie das geschieht, ist aber verschieden. So scheint Herschel zu glauben, die Körper absorbirten diejenigen Strahlen, mit deren Periode die der Moleceln nicht übereinstimme, denn diese Wellen könnten nicht durch den Körper fortgeleitet werden[1]; er nimmt also offenbar an, in den Körpern werde das Licht nicht durch den eingelagerten Aether, sondern durch die ponderable Substanz fortgeleitet. Sehr entschieden spricht sich in gleichem Sinne Talbot[2] aus. Nach dieser Auffassung würde also ein Körper die Strahlen emittiren, welche er nicht absorbirt. Stokes[3] dagegen äussert die Vermuthung, die Absorption beruhe auf einer Störung der regelmässigen

1) Siehe J. W. Herschel, On light, Art. 505 (1829).

2) H. F. Talbot, On the nature of light. Phil. Mag. (3) 7. p. 113—118 (1835).

3) G. G. Stokes, Phil. Trans. 1852, II. p. 463—562. Siehe p. 555.

Schwingungen im Molecel; er äussert sich aber so kurz, dass nicht deutlich zu ersehen ist, was er damit meint.

Ångström[1]) ist vielleicht der erste, der entschieden ausspricht, die Absorption beruhe auf Resonanz, d. h. das Licht werde absorbirt, dessen Periode übereinstimme mit der Periode der Moleceln; diese Hypothese bildet seinen Beweis für die Gleichheit von Emission und Absorption. Seitdem ist diese Anschauung fast allgemein angenommen und ausserordentlich oft wiederholt worden. Besonders bekannt und scheinbar beweisend ist der Stokessche Vergleich mit acustischen Verhältnissen. Nachdem durch das Kirchhoffsche Gesetz und durch das Experiment bewiesen worden, dass in der That die Körper, welche emittiren können, bei derselben Temperatur dieselben Strahlen absorbiren, ist an der Richtigkeit dieser Ångströmschen Hypothese auch nicht zu zweifeln. Allein mir scheint die Erklärung derselben nicht so einfach, wie wohl meist angenommen wird.

Ångström beruft sich für seine Hypothese auf Euler, welcher zuerst das Princip der Resonanz in die Optik eingeführt habe. Im zweiten Bande § 4 habe ich die entsprechenden Worte von Euler angeführt und darauf hingewiesen, dass bei Euler von einer Absorption in Folge der Resonanz gar keine Rede ist. Er erklärt durch sie die Oberflächenfarben der Körper: ein Körper erscheint roth, wenn seine Theilchen mit der Periode des rothen Lichtes schwingen können und von solchem Lichte getroffen werden. Dann gerathen sie in Mitschwingen und senden rothes Licht aus, während der Körper schwarz erscheint, wenn er von Licht anderer Schwingungsdauer getroffen wird, oder wenn seine Theilchen gar nicht schwingungsfähig sind. Namentlich dieser letzte Ausspruch zeigt den Gegensatz zwischen der Eulerschen Vorstellung und der Ångströmschen aufs Deutlichste: ein schwarzer Körper ist nach Euler ein solcher, dessen Theilchen keine einzige Schwingung ausführen können, nach Ångström ein solcher, dessen Moleceln aller Schwingungen fähig sind; nach Euler sieht ein solcher Körper weiss aus. Während bei Euler die Vorstellungen vollkommen klar und einwandsfrei sind, von einer Absorption gar keine Rede ist, sondern die Energie des einfallenden Lichtes sich unverändert im reflectirten Licht wieder vorfindet, bringt Ångström vielleicht unbewusst, jedenfalls ohne ein Wort darüber zu verlieren, die Vorstellung hinzu, dass bei der Aufnahme und Wiederabgabe der Energie durch den Resonator ein Theil in Wärme verwandelt werde, und so macht er aus der Reflexion eine Absorption. Aber diese Umwandlung in Wärme scheint mir durchaus nicht so selbstverständlich, und gerade der acustische Vergleich passt recht schlecht dazu. Freilich wird bei acustischer Resonanz ein kleiner Bruchtheil der aufgenommenen Energie durch Dämpfung in Wärme verwandelt werden, aber die Dämpfung, und damit dieser Bruchtheil, müssen

1) A. J. Ångström, Optische Untersuchungen. Pogg. Ann. 94. p. 141—165 (1855). Vergl. dieses Werk Band II. p. 5 u. ff.

sehr klein sein, wenn überhaupt Resonanz eintreten soll, starke Dämpfung und Resonanz schliessen sich aus.[1])

3. Aus diesen Betrachtungen ergiebt sich, dass durch den Ausspruch, ein Molecel oder die Atome in ihm seien bestimmter Schwingungen fähig und würden durch fremde, auffallende isochrone Aetherschwingungen zur Resonanz angeregt, die Absorption noch durchaus nicht erklärt ist, sondern dass noch der Nachweis fehlt, dass und auf welche Weise die von der ponderablen Materie aufgenommene Energie in Wärme umgesetzt wird, statt sich wieder in Aetherenergie zurück zu verwandeln. Diese Frage ist aber merkwürdiger Weise nirgends besprochen worden, so dass ich nur einige Vorstellungen, die man sich vielleicht über den Vorgang bilden könnte, hier kurz erwähnen will.

Stellt man sich auf den Boden der alten elastischen Theorie des Lichtes, so wird man anzunehmen haben, dass durch Resonanz das Molecel als Ganzes, — das wird bei festen und flüssigen Körpern fast stets der Fall sein, — in Mitschwingen geräth, oder die Atome im Molecel, — wenn es sich um Gase handelt, die Linienspectra emittiren. Im ersten Falle wird die Schwingungsenergie sich bei den Zusammenstössen der verschiedenen Moleceln zum Theil in translatorische Energie, also in Wärme umwandeln können, weil die Zusammenstösse heftiger, vielleicht auch zahlreicher werden können. Handelt es sich um Atomschwingungen, so wird durch die Resonanz in dem Molecel innere Energie aufgespeichert; bei den Zusammenstössen muss sie sich aber in translatorische Energie zum Theil umwandeln, da das Verhältniss zwischen Gesammtenergie und innerer Energie nach Clausius constant bleiben muss. — Bekanntlich hat zuerst Sellmeier[2]) angenommen, zwischen Aether und Moleceln trete bei gegenseitiger Verschiebung ein reibungsartiger Widerstand auf, und auf Grund dieser Annahme ist es später Helmholtz gelungen, eine richtige Dispersionsformel aufzustellen.[3]) Man könnte geneigt sein zu denken, dass diese Reibung einen Theil der Energie in Wärme umwandle. Allein ich sehe nicht ab, wie man aus Reibung eines Molecels an dem umgebenden Aether translatorische Energie des Molecels erhalten will. Man müsste schon annehmen, dass die Reibung zunächst innere Molecularenergie erzeugt, die sich dann bei den Zusammenstössen umwandelt. Immerhin scheinen mir alle diese Vorstellungen schwierig und bedenklich.

Auch die Frage, unter welchen Bedingungen denn ein Körper stark absorbirt, hat grosse Schwierigkeiten. Offenbar ist dazu nöthig: 1. grosse Aufnahme von Energie, grosse Amplitude; 2. schnelle Abgabe der Energie und Abnahme

1) Siehe z. B. H. Helmholtz, Die Lehre von den Tonempfindungen. 4. Aufl. Braunschweig bei Vieweg & Sohn 1877. Beilage IX. p. 639.

2) W. Sellmeier, Zur Erklärung der abnormen Farbenfolge im Spectrum einiger Substanzen. Pogg. Ann. **143**. p. 272—282 (1871). Siehe auch Pogg. Ann. **145**. p. 399—421, 520—549; ibid. **147**. p. 386—403, 525—554 (1872).

3) P. Glan hat versucht, auf dieser Grundlage eine Theorie der Absorptionserscheinungen abzuleiten. Pogg. Ann. **141**. p. 58—83 (1870).

der Amplitude bei den Zusammenstössen. Dauernde grosse Amplitude würde gar keine Absorption bedeuten, ebenso dauernde Amplitude Null. Schneller Wechsel ihrer Grösse würde stärkster Absorption entsprechen. Danach würde man annehmen können, dass die Absorption für denselben Körper mit seiner Dichte und mit seiner Temperatur wächst, weil damit die Zahl und die Stärke der Zusammenstösse zunimmt. Das passt aber doch nur theilweise zu der Erfahrung.

Stellt man sich auf den Standpunkt der neueren electromagnetischen Theorien, so sind da bekanntlich sehr verschiedene Bilder entwickelt worden. Entweder hat man angenommen, das Molecel, resp. das Atom besitze eine fest mit ihm verbundene Ladung. Die Resonanz würde dann ponderomotorischen Wirkungen entsprechen, die ponderable Materie würde in Schwingungen versetzt werden, und zur Erklärung des Auftretens von Wärme hätten wir den vorigen Fall mit seinen Schwierigkeiten. Helmholtz [1]) denkt sich das Molecel aus zwei Ionen zusammengesetzt, die unter dem Einfluss electromagnetischer Wellen genähert oder entfernt, der Richtung der Kraftlinien zu- oder abgelenkt werden, während der Schwerpunkt an seiner Stelle bleibt. Hier könnte also ebenfalls direct nur innere Energie auf Kosten der Energie der ankommenden Wellen geschaffen werden, die sich wieder bei den Zusammenstössen in Wärme verwandeln müsste. — Verbreiteter ist die Annahme, das Molecel sei ein Hertzscher Resonator, in oder auf welchem eine Ladung oscillire. Die Resonanz erzeugt hier nur Schwingungen der Electricität, nicht solche der Materie, wir haben rein electromotorische Wirkungen. Es sieht so aus, als könnte dabei das Auftreten von Wärme sehr leicht erklärt werden durch den Widerstand des Resonators, es würde Joulesche Wärme sein. Aber merkwürdiger Weise wird in den meisten optischen Theorien, die auf dieser Anschauung beruhen, z. B. bei Lorentz, bei Planck [2]) u. s. w. ganz ausdrücklich das Auftreten von Joulescher Wärme stets verneint, die Dämpfung der electrischen Schwingungen ausschliesslich der Strahlung, also wenn wir so sagen wollen, einer Reflexion zugeschrieben. [3]) Mir scheint, dass damit diese Theorien eine eigentliche Absorption ganz leugnen, sie stehen auf dem Standpunkte der Eulerschen Vorstellung. — Nehmen wir endlich das Bild, welches auf Grund der Electronentheorie und des Zeemanschen Phänomens z. B. von Runge [4]) entwickelt worden ist, wonach das Atom aus einem schweren ponderablen Kern besteht, der von Electronen umkreist wird, so würde Resonanz die Energie der Electronen und damit die innere Energie des Atoms vermehren, und die Zusammenstösse müssten dann das Weitere besorgen.

Mir scheint somit, dass auch die electromagnetische Theorie die hier be-

1) H. v. Helmholtz, Electromagnetische Theorie der Farbenzerstreuung. Wiedem. Ann. **48**. p. 389—405 (1893).

2) Siehe z. B. M. Planck, Drude's Ann. **1**. p. 69—122 (1900).

3) P. Drude allerdings spricht sehr deutlich aus, dass er Absorption an Entstehung von Joulescher Wärme gebunden halte. Lehrbuch der Optik, Leipzig bei Hirzel 1900. Siehe p. 330.

4) C. Runge, Siehe dieses Werk, Band II. Kapitel IX.

sprochenen Schwierigkeiten für die Erklärung der Absorption nicht beseitigt, sie eher noch vermehrt, und ebenso die Electronentheorie.

Erwähnen will ich noch eine kurze Bemerkung von Hartley[1]) zu dieser Frage. Er sagt, die Absorption beruhe auf Synchronismus der Schwingungen des auffallenden Lichtes und der Bewegungen des Molecels oder im Molecel; aber die Schwingungen des Lichtes müssten die entgegengesetzte Phase haben, wie die der Moleceln. Es scheint danach, als ob er die Absorption wieder durch eine Art von Interferenz erklären will; es sollen etwa die erregten Moleceln Wellen von gleicher Wellenlänge aber entgegengesetzter Phase erzeugen, wie das ankommende Licht sie besitzt, und beide Wellen sollen sich dann durch Interferenz vernichten. Mir scheint diese Vorstellung unhaltbar. Schon das Mitschwingen mit entgegengesetzter Phase ist unmöglich; ferner aber wird durch Interferenz nie Licht als solches vernichtet und etwa in Wärme verwandelt, es ist von Absorption dann also überhaupt keine Rede.

Endlich sei noch eine phantastische und kaum ernst zu nehmende Vorstellung von Ackroyd[2]) erwähnt, der die Moleceln Wellenbrecher nennt und sie mit Felsen vergleicht, welche im Meere ankommende Wellen vernichten resp. in Wellen von anderer Wellenlänge umwandeln.

Ich habe damit alles, was ich von Vorstellungen über das Wesen der Absorption in der Litteratur gefunden habe, zusammengestellt. Man wird daraus ersehen, dass wir von einem Verständnis dieser alltäglich zu beobachtenden Erscheinung noch weit entfernt sind, obgleich Ångström und alle seine zahlreichen Nachfolger sie als ganz selbstverständlich hingestellt haben.

4. Es wird vielleicht zweckmässig sein, noch etwas weiter auf die Vorstellungen der Resonanz einzugehen. Man unterscheidet bekanntlich zwei Arten von Absorption, die gewöhnliche und die sogen. metallische, für welche man zweckmässig den Namen der Extinction reservirt. Sie sind wesentlich von einander verschieden dadurch, dass der ersteren nach dem Kirchhoffschen Gesetz Emission derselben Wellenlängen entspricht, der zweiten aber nicht.

Ebenso wesentlich unterscheiden sie sich durch die Farbe, welche sie einem damit behafteten Körper ertheilen: die natürliche Farbe eines Körpers entsteht bekanntlich dadurch, dass von dem auffallenden weissen Lichte ein Theil diffus reflectirt, ein anderer durchgelassen, ein dritter absorbirt wird. Ein Körper erscheint also grün, nicht weil er grünes Licht reflectirt, sondern weil er die dazu complementären Farben des Spectrums absorbirt. Da wir zu einer bestimmten Farbe eine ganze Anzahl complementärer Gemische an-

1) W. N. Hartley, J. chem. Soc. **39.** p. 161—177 (1881) und J. chem. Soc. **63.** p. 243—256 (1893).

2) W. Ackroyd, On the origin of colour. Chem. News. **67.** p. 27, 64—65, 111—112, 147—148 (1893). Der Vergleich ist so hübsch, dass ich ihn wörtlich anführen will: „It may indeed be that just as the stillness of a Norwegian fjord as compared with the turbulence of the outer ocean is produced by the natural break-waters of the outlying islands, so the etherial tranquillity within a coloured body, denoted by absorption of light, may be due to these natural break-ethers of molecular aggregates".

geben können, folgt z. B., dass gleich gefärbte Körper ganz verschiedene Absorptionsspectra geben können; eben so folgt ohne Weiteres, dass das von dem Körper durchgelassene Licht ungefähr dasselbe Spectrum zeigen muss, wie das von dem Körper reflectirte: in beiden fehlt das vom Körper absorbirte Licht; nur ist das Spectrum des reflectirten Lichtes weniger rein, da in ihm auch das diffus reflectirte weisse Licht vorhanden ist.

Ganz anders verhalten sich Körper mit Oberflächenfarben, d. h. mit metallischer Reflexion. Auch bei ihnen findet man im durchgegangenen Licht dunkle Streifen, bestimmte Wellenlängen fehlen; aber diese Strahlen fehlen nicht so sehr, weil sie in der Substanz besonders stark absorbirt würden, sondern weil sie besonders stark reflectirt werden. Die im durchgegangenen Lichte fehlenden Farben finden sich also besonders stark im reflectirten Licht, die Spectra dieser beiden Lichtmengen sind nicht im Wesentlichen identisch wie bei den gewöhnlichen Körpern, sondern complementär zu einander, was sehr häufig [1]) bemerkt worden ist.

Nur im ersten Falle haben wir also wirkliche Absorption, d. h. einen Verbrauch, oder besser Umwandlung von Energie des einfallenden Lichtes; nur in diesem Fall kann das Kirchhoffsche Gesetz gelten, einem Absorptionsmaximum auch ein Emissionsmaximum entsprechen[2]), — falls nämlich die absorbirte Energie in Wärme umgewandelt worden ist.

Das seit Stokes[3]) so viel gebrauchte Bild der Resonanz passt nun wie mir scheint, gar nicht für Absorption, sondern für metallische Reflexion, wie es auch Euler im Wesentlichen benutzt hat. Die Oberflächentheilchen gelangen zum Mitschwingen und senden, ohne wesentlichen Verbrauch von Energie, dieselben Strahlen wieder aus; je leichter die Theilchen schwingen, je grösser ihre Amplitüde wird, desto intensiver ist das reflectirte Licht.

Versucht man dagegen das Bild der Resonanz auf die gewöhnliche Absorption anzuwenden, so kommt man überall zu grossen Schwierigkeiten. Wie schon mehrfach bemerkt, muss, wenn wirkliche Absorption eintreten soll, die von den Theilchen aufgenommene Energie in Wärme umgewandelt werden, es darf nicht, wie in der Planckschen Theorie, eine Dämpfung nur durch Ausstrahlung vorhanden sein, denn dann hätten wir eben den Fall der metallischen Reflexion. Am einfachsten scheint es, anzunehmen, dass die aufgenommene Schwingungsbewegung der Theilchen durch reibungsartigen Widerstand

1) Ich will auf die Erscheinungen der Oberflächenfarben hier nicht eingehen. Sie sind zuerst wohl von Haidinger und Grailich genauer studirt, dann hat auch Stokes sie behandelt. Ich verweise für sie auf das ausgezeichnete Buch von B. Walter: Die Oberflächen- oder Schiller-Farben. Braunschweig bei Vieweg 1895, 8⁰, 122 pp. Dass das durchgegangene und reflectirte Licht bei diesen Körpern complementäre Spectra besitzen, ist namentlich an Substanzen mit discontinuirlichen Spectren aufgefallen, z. B. an übermangansaurem Kali. Siehe: G. G. Stokes, Phil. Mag. (4) **6**. p. 393—403 (1853); E. Wiedemann, Pogg. Ann. **151**. p. 625—628 (1874); siehe auch den Abschnitt über die seltenen Erden.

2) Siehe Band II, p. 61 und 62.

3) G. G. Stokes, Phil. Mag. (4) **19**. p. 193—197 (1860).

gedämpft werde, da hierdurch direct Wärme erzeugt würde. Nach dieser Annahme würde ein Theilchen besonders stark absorbiren, welches besonders stark gedämpft ist, daher sehr schwach mitschwingt, und im Grenzfall würde der Körper Alles absorbiren, der so stark gedämpft ist, dass er überhaupt nicht mitschwingt, seine Amplitüde dauernd Null bleibt, wobei freilich seine virtuelle Schwingungszahl der des einfallenden Lichtes gleich sein müsste. Aber eine solche Vorstellung ist unhaltbar, denn erstlich muss, damit überhaupt Mitschwingen eintrete, die Dämpfung klein sein, wie schon gesagt wurde; zweitens würde ein Körper mit so starker Dämpfung, auch wenn er emittiren soll, gehindert werden, er würde die betreffenden Wellenlängen nur schwach emittiren.

Man kommt also mit einer solchen Vorstellung nicht durch. Ebenso wenig aber erreicht man mit der entgegengesetzten Vorstellung, nach welcher die Dämpfung sehr klein ist, man also etwa annimmt, der Körper absorbire sehr stark, bei dem die Amplitüde der mitschwingenden Theilchen sehr gross wird; ein solcher Körper würde zwar sehr gut emittiren, aber wenig oder gar nichts absorbiren.

Ich will mit diesen Bemerkungen nicht etwa sagen, dass ich die Annahme eines Mitschwingens der Theilchen für falsch halte, sondern nur hervorheben, dass in der Vorstellung ein Hauptglied fehlt, der Mechanismus, durch welchen die von den Theilchen aufgenommene Schwingungsenergie in Wärme umgewandelt wird, und ich will vor einer zu weiten Ausdehnung des Resonanzbildes ohne tieferes Eingehen auf die hier vorliegenden Verhältnisse warnen.

Dass wir es bei der Emission und Absorption mit Schwingungen kleiner Theilchen zu thun haben, mag man sie Moleceln, Atome, Electronen oder sonst wie nennen, ist wohl zweifellos, und dann muss auch die Resonanz eine Rolle spielen. Manche der Absorptionserscheinungen der organischen Körper, namentlich im Ultraviolett, die uns besonders durch Hartley's Untersuchungen am besten bekannt sind, lassen sich auch recht gut durch solche Annahmen erklären. Es scheint z. B. ganz plausibel, dass Vermehrung der molecularen Masse im Allgemeinen die Absorption und ihre Wellenlänge vergrössert, weil mehr Energie zum Mitschwingen verbraucht wird. Eine Steigerung der inneren Kräfte des Molecels, wie wir sie etwa bei mehrfacher Bindung anzunehmen haben, würde dagegen die Periode verkürzen. Es würde sich auch ungezwungen erklären, dass vornehmlich die geschlossenen Kohlenstoffketten mit mehrfacher Bindung selective Absorption zeigen, die offenen Ketten nur allgemeine; denn wir können erstere etwa einer gespannten Saite mit scharf definirten Eigenschwingungen vergleichen, letztere einer schlaffen, oder auch einem einzelnen Stahlring und einer gelenkigen Kette.

5. Für die Menge des absorbirten Lichtes ist von Bouguer und von Lambert um die Mitte des 18. Jahrhunderts die Hypothese aufgestellt worden, dass eine Schicht von der Dicke 1 einer absorbirenden Substanz von auf-

fallendem homogenen Licht immer einen ganz bestimmten Bruchtheil absorbire. Daraus folgen die beiden Gesetze:

1) Das Verhältniss der durch eine beliebige Schicht durchgelassenen Lichtmenge zu der auffallenden Lichtmenge ist von letzterer unabhängig.

2) Vergleichen wir verschieden dicke Schichten derselben Substanz, so nimmt die durchgelassene Lichtmenge in geometrischer Progression ab, wenn die Dicke in arithmetischer Progression wächst.

Nennen wir nämlich J die Intensität des Lichtes, dJ ihre Abnahme beim Durchgang durch eine Schicht von der Dicke dx, so giebt die Hypothese

$$dJ = -kJdx$$

Integrirt man von $x = o$, wo die Intensität des auffallenden Lichtes J_0 sei, bis $x = d$, wo sie J sei, so folgt

$$J = J_0 e^{-kd}$$

k hängt von der betreffenden Substanz und der Wellenlänge ab; man hat es die Absorptionsconstante genannt. Gewöhnlich wird aber $e^{-k} = a$ eingeführt und a der Absorptionscoefficient (nach Hagen) genannt.

Dann folgt

$$J = J_0 \cdot a^d \quad \text{oder}$$

$$\text{für } d = 1: \quad a = \frac{J}{J_0}$$

Der Absorptionscoefficient a giebt also den Bruchtheil des Lichtes an, der durch eine Schicht von der Dicke 1 hindurchgelassen wird.

Das obige Gesetz für die Abhängigkeit der Intensität des durchgegangenen Lichtes von der Dicke der Schicht bezeichnet man gewöhnlich als Lambertsches Gesetz.

Von Bunsen und Roscoe[1]) ist zur Messung der Absorption eine andere Grösse eingeführt worden; sie nennen das Reciproke des Weges, auf dem die einfallende Intensität im Medium auf $\frac{1}{10}$ abnimmt, den Extinctionscoefficient. Nennen wir ihn α, so ergiebt sich ohne Weiteres

$$J = J_0 10^{-\alpha d}, \quad \alpha = \frac{1}{d} \lg \frac{J_0}{J}, \quad a = 10^{-\alpha}.$$

In neuester Zeit ist von Hagen und Rubens[2]) für diese Grösse der Name Absorptionsconstante vorgeschlagen worden, und zwar weil in der Metalloptik durch Cauchy der Name Extinctionscoefficient in einem anderen Sinne gebraucht wird.

Da die Schwächung des Lichtes in Metallen im Allgemeinen von ganz anderer Grössenordnung ist, als in nicht metallisch absorbirenden Körpern, so ist in der That die Beschränkung des Namens Extinction nur auf metal-

1) R. Bunsen u. H. Roscoe, Photometrische Untersuchungen. 4. Abh. Pogg. Ann. **101**. p. 235—263 (1857).

2) E. Hagen u. H. Rubens, Die Absorption ultravioletter, sichtbarer und ultrarother Strahlen in dünnen Metallschichten. Drudes Ann. **8**. p. 432—454 (1902).

lische Absorption sehr zweckmässig und auch üblich, und man sollte dem entsprechend auch die Constanten benennen.

6. Bei der Nomenclatur für die Absorption und Extinction des Lichtes findet sich in der Litteratur eine solche Mannigfaltigkeit und Willkür, dass es mir zweckmässig erscheint, die verschiedenen am häufigsten gebrauchten Bezeichnungen zusammenzustellen.

Auf eine planparallele Schicht falle eine homogene Lichtmenge J_0. An der ersten Grenzfläche werde davon der Bruchtheil R reflectirt, der sich nach der Fresnelschen Formel berechnet zu

$$R = \left(\frac{\mu - 1}{\mu + 1}\right)^2$$

wo μ den Brechungsexponenten bedeutet. Es tritt in die Schicht der Rest: $J = J_0 (1 - R)$ ein. Davon werde der Bruchtheil A absorbirt; so gelangt an die zweite Grenzfläche die Lichtmenge

$$J (1 - A) = J_0 (1 - R) (1 - A).$$

Davon wird abermals der Bruchtheil R in die Schicht zurückreflectirt, es tritt aus

$$J_1 - J_0 (1 - R)^2 (1 - A).$$

Von dem an der zweiten Grenzfläche zurückreflectirten Lichte $J_0 (1-R) (1-A) R$ wird auf dem Wege durch die Schicht wieder der Bruchtheil A absorbirt, so dass an der ersten Fläche ankommt: $J_0 (1 - R) (1 - A)^2 R$; davon wird wieder der Bruchtheil R nach der zweiten Fläche geworfen, wobei der Bruchtheil A absorbirt wird, und von dem dann anlangenden Lichte wird der Bruchtheil $(1 - R)$ auch noch aus der zweiten Fläche austreten. Wir haben also die Lichtmenge J_1 zu vergrössern, um

$$J_2 = J_0 (1 - R)^2 (1 - A)^3 R.^2$$

Ebenso kann man noch die nach fünfmaligem, siebenmaligem u. s. w. Durchgang durch die Platte austretenden Mengen J_3, J_4 u. s. w. berechnen, und die Summe aller für das durch die Platte gehende Licht setzen. Indessen genügt im Allgemeinen schon das erste Glied J_1 bei der heutigen Genauigkeit der Messungen vollkommen. Nimmt man z. B. $A = 0.01$, $\mu = 1.5$, so wird $J_1 = 0.911\, J_0$, $J_2 = 0.0014\, J_0$. Das zweite Glied beträgt also schon nur ein Tausendstel des ersten, und es hat daher keine practische Bedeutung, wenn man statt J_1 die ja leicht berechenbare Summe $J_1 + J_2 + J_3 + \dots$ benutzt.

Man nennt nun:

Absorptionsvermögen A den Ausdruck $\frac{J - J_1}{J}$, das Verhältniss der absorbirten Lichtmenge zu der eintretenden;

Durchlässigkeit D oder Schwächungsfactor oder Schwächungscoefficient den Ausdruck $\frac{J_1}{J}$, das Verhältniss des austretenden zu dem eintretenden Lichte.

Diese beiden Grössen hängen also zusammen durch die Gleichung

$A = 1 - D$. Sehr häufig aber findet man durchaus falsch gemessen $A = \frac{J_0 - J_1}{J_0}$, d. h. statt des in die Platte wirklich eintretenden Lichtes wird die auffallende Lichtmenge gesetzt, die Reflexion vernachlässigt.

Das rührt daher, dass man experimentell J_0 und J_1 direct bestimmt, indem man die Helligkeit ohne und mit vorgehaltener Platte misst; die Grösse hat auch ihre Bedeutung, z. B. wenn man die Schwächung des Lichtes etwa durch eine Rauchglasplatte bestimmen will, wobei nicht nur die Absorption, sondern auch die Reflexion wirkt. Zur Ermittelung der Asorption ist indessen stets die Kenntniss des Brechungsexponenten nöthig, um aus J_0 die Grösse J berechnen zu können.[1]

Hat man eine Platte von der Dicke d, so giebt das Lambertsche Gesetz: $D = \frac{J_1}{J} = e^{-kd}$. Hagen hatte für k den Namen Absorptionscoefficient eingeführt. Dagegen nennen Lambert und Beer die Grösse $e^{-k} = a$ ebenso,[2] so dass nach ihm die Durchlässigkeit $D = a^d$ ist. Cauchy, Kirchhoff und andere endlich geben k denselben Namen oder auch den der Absorptionsconstante, wobei dann noch einzelne, wie schon gesagt, J_0 statt J setzen.

Nehmen wir die Bunsen-Roscoesche Definition hinzu, so ist

$$\alpha = \frac{1}{d} \log \frac{J}{J_1}$$

von ihnen Extinctionscoefficient genannt, während Hagen und Rubens dafür Absorptionsconstante vorschlagen.

Gehen wir nun zur Extinction über, von der man vorzugsweise bei der enorm starken Schwächung des Lichtes an Metallen und ähnlich stark absorbirenden Körpern mit Oberflächenfarbe spricht, so setzt man nach Cauchy in der Gleichung $J_1 = J e^{-kd}$ für k die Grösse $\frac{4\pi\varkappa}{\lambda'}$, wo λ' die Wellenlänge des Lichtes in dem betreffenden Medium bedeutet.

Also

$$J_1 = J e^{-\frac{4\pi\varkappa}{\lambda'} d}$$

Für $d = \lambda'$ wird $D = \frac{J_1}{J} = e^{-4\pi\varkappa}$

d. h. wenn das Licht in der Substanz einen Weg von der Grösse seiner Wellenlänge zurücklegt, wird es auf den Bruchtheil $e^{-4\pi\varkappa}$ geschwächt. Nennt man die Wellenlänge des Lichtes im Vacuum λ, den Brechungsexponent des

1) Man kann die Berechnung der reflectirten Lichtmenge natürlich umgehen, wenn man zwei Platten derselben Substanz von verschiedener Dicke zur Verfügung hat. Dann ist der Reflexionsverlust bei beiden der gleiche, der Unterschied in der Intensität des austretenden Lichtes rührt nur von der verchiedenen Dicke her. Siehe z. B. die Berechnung dafür bei J. Königsberger. Physik. Zs. 4. p. 497 (1903).

2) Wieder andere nennen die Grösse $e^{-k} = a$ den Durchlassungscoefficient, Transmissionscoefficient, Schwächungscoefficient u. s. w.

Mediums für diese Wellenlänge μ, so ist $\lambda' = \frac{\lambda}{\mu}$; also können wir schreiben

$$D = \frac{J_1}{J} = e^{-\frac{4\pi\mu\varkappa d}{\lambda}}$$

Cauchy nennt $\varkappa$ Extinctionsindex, $\mu\varkappa$ Extinctionscoefficient, während Ehlers[1] $\frac{4\pi\mu\varkappa}{\lambda}$ als Absorptionsmodul bezeichnet. Dagegen nennt Königsberger[2] die Grösse $\frac{\varkappa}{\lambda'} = \frac{\mu\varkappa}{\lambda} = \mathfrak{A}$ den Extinctionscoefficient so dass nach ihm $D = e^{-4\pi\mathfrak{A}d}$ wird.

Ehlers leitet eine Gleichung zur Berechnung von $\varkappa$ aus D ab mit Berücksichtigung der mehrfachen inneren Reflexionen; sie lautet

$$\varkappa = \frac{\lambda}{2\pi\mu d \log e} \cdot \log \frac{4\mu}{(\mu+1)^2 \sqrt{D}}$$

Die Grössen α, $\varkappa$ und a hängen in folgender Weise zusammen:

$$\text{es ist } J_1 = J\, 10^{-\alpha d} = J\, e^{\frac{-4\pi\varkappa d}{\lambda'}} = J\, a^d. \text{ Daraus folgt}$$

$$\varkappa = \frac{\alpha\lambda'}{4\pi M},\ \alpha = \frac{4\pi M\varkappa}{\lambda'},\ \alpha = 10^{\frac{-4\alpha M\varkappa}{\lambda'}},\ a = 10^{-\alpha}$$

wo noch M den Modul der natürlichen Logarithmen bedeutet.

Es ist zu bemerken, dass auch bei Angaben der auf die Extinction bezüglichen Grössen häufig Fehler begangen werden; theils wird der Verlust durch Reflexion nicht genügend beachtet, theils wird λ für λ' genommen, theils wird für das ganze Spectrum ein Mittelwerth von μ angewandt; alle diese Vernachlässigungen können Fehler verursachen, die die Beobachtungsfehler erheblich überschreiten.[3]

Es wäre recht wünschenswerth, dass dem unsicheren Gebrauche der verschiedenen Bezeichnungen ein Ende gemacht würde; es geht jetzt auf diesem Gebiete, wie früher vor Einbürgerung der absoluten Einheiten und des Dimensionsbegriffs auf vielen anderen: in zahlreichen Arbeiten sind die Zahlenangaben gar nicht zu gebrauchen, weil die Autoren versäumt haben, mitzutheilen, was sie messen. Wird z. B. der Absorptionscoefficient gegeben, so weiss man damit noch nicht, was unter diesem Namen verstanden wird. Manchmal findet man aus der Arbeit mit mehr oder weniger Mühe die Bedeutung heraus, oft auch nicht. Dazu kommt noch, dass als Längeneinheit bald das mm, bald das cm, wohl gar das m benutzt wird.

1) J. Ehlers, Die Absorption des Lichtes in einigen pleochroitischen Krystallen. N. Jahrb. f. Miner. Beilagebd. **11.** p. 259—317 (1897).

2) J. Königsberger, Ueber die Absorption von ultrarothen und ultravioletten Strahlen in doppeltbrechenden Krystallen. Inaug.-Dissert. Berlin 1897; Wiedem. Ann. **61.** p. 687—704 (1897); siehe auch Drudes Ann. **4.** p. 796—810 (1901); Physik. Zs. **4.** p. 495—499 (1903).

3) Siehe z. B. Berechnungen dafür bei P. Ites, Ueber die Abhängigkeit der Absorption des Lichtes von der Farbe in krystallisirten Körpern. Göttinger Preisschrift 1902. Göttingen bei Kästner 1903.

Um diesem Uebelstande abzuhelfen, erlaube ich mir folgende Bezeichnungen vorzuschlagen und in diesem Bande durchzuführen.

Ich nenne J_0 das auffallende Licht, J das einfallende, d. h. das vom reflectirten Bruchtheil befreite Licht, J_1 das durchgegangene Licht, d die Dicke der Schicht, λ die Wellenlänge im Vacuum, λ^1 die im Medium, dann heisse:

Durchlässigkeit: $\frac{J_1}{J_0}$

Durchlässigkeitsfactor $D = \frac{J_1}{J}$; die Grösse wird vielfach in % angegeben, d. h. mit 100 multiplicirt.

Absorptionscoefficient a definirt durch: $J_1 = J a^d$

Absorptionsconstante k „ „ $J_1 = J e^{-kd}$

Bunsensche oder decadische[1]) Absorptionsconstante α:

$$J_1 = J 10^{-\alpha d}$$

Extinctionsindex $\varkappa$: $J_1 = J e^{-\frac{4\pi}{\lambda^1}\varkappa}$

Extinctionsmodul $\mu\varkappa$: $J_1 = J e^{-\frac{4\pi\mu\varkappa}{\lambda}d}$

Extinctionscoefficient $\mathfrak{A}$: $J_1 = J e^{-4\pi\mathfrak{A}d}$, $\mathfrak{A} = \frac{\mu\varkappa}{\lambda}$

7. Das Lambertsche Gesetz sagt aus, jede Schicht von gleicher Dicke absorbire den gleichen Bruchtheil des auffallenden Lichtes. Nehmen wir Schichten von der Dicke eines Molecels, so können wir auch (freilich nicht streng wissenschaftlich) sagen, jedes vom Strahle getroffene Molecel absorbire den gleichen Bruchtheil. Daraus ergiebt sich ein wichtiges Gesetz für die Absorption durch Lösungen: wenn wir ein absorbirendes Salz in einer als nicht absorbirend zu betrachtenden Flüssigkeit lösen, so hängt die Absorption von der Zahl der getroffenen Salzmoleceln, d. h. von der Concentration der Lösung ab. Verstehen wir, wie es auf diesem Gebiete gewöhnlich geschehen ist,[2]) unter Concentration das Gewicht des in 1 cbcm oder auch in 1 Liter gelösten Salzes, so werden bei gleicher Schichtdicke und doppelter, dreifacher u. s. w. Concentration doppelt, dreimal u. s. w. soviel Salzmoleceln getroffen, wie bei der einfachen Concentration. Die Schichtdicke 1 mit doppelter Concentration wirkt ganz wie die Schichtdicke 2 mit einfacher Concentration. Wir können also sagen: wächst die Concentration in arithmetischer Reihe, so wächst die

1) Diese Bezeichnung ist vorgeschlagen von B. Lachowicz, Ber. chem. Ges. **20**, 1. p. 735—743 (1887). Wenn man den längeren Namen scheuen sollte, könnte man auch die Grösse k als Absorptionsindex bezeichnen, α einfach als Absorptionsconstante.

2) In neuerer Zeit pflegt man nicht mehr die Concentration anzugeben, sondern bezeichnet die Lösung als normal, $\frac{1}{2}$ normal, $\frac{1}{10}$ normal, u. s. w. Unter Normallösung versteht man eine solche, welche so viel Gramm der Substanz im Liter des Lösungsmittels enthält, als das Moleculargewicht der Substanz beträgt, also 1 gr Molecel, oder auch 1 mgr Molecel.

Absorption in geometrischer Reihe. Die Absorption in Salzlösungen hängt ab von dem Product aus Schichtdicke und Concentration. Bezeichnen wir den Absorptionscoefficient für die Concentration 1 mit a, so folgt das Absorptionsgesetz:

$$J = J_0 a^{dc}$$

wo d die Schichtdicke, c die Concentration bedeutet. Dieses Gesetz ist von Beer[1]) aufgestellt und wird Beersches Gesetz genannt.[2])

Wenn es sich um Absorption durch Gase handelt, tritt an Stelle der Concentration im Allgemeinen die Dichte des Gases; doch gilt das nicht in allen Fällen. (Siehe § 94).

Endlich ist noch eine Grösse zu erwähnen, welche Vierordt[3]) eingeführt hat. Der Bunsensche Extinctionscoefficient, oder die Bunsensche Absorptionsconstante ist das Reciproke der Schichtdicke, die zur Schwächung des Lichtes auf $\frac{1}{10}$ nöthig ist. Da nach dem Beerschen Gesetz bei doppelter Concentration einer Lösung die Schichtdicke für die gleiche Wirkung nur halb so gross zu sein braucht, folgt sofort, dass in verschieden concentrirten Lösungen desselben Salzes die Absorptionsconstante α der Concentration c proportional ist. Für verschiedene Lösungen ist also

$$\frac{c}{\alpha} = \frac{c_1}{\alpha_1} = \frac{c_2}{\alpha_2} = \ldots = A.$$

Diesen Quotienten A nennt Vierordt das Absorptionsverhältniss, er ist eine für die quantitative Absorptionsspectralanalyse wichtige Grösse.

8. Das Lambertsche Gesetz ist einfach eine Consequenz aus der § 5 unter 1 angeführten Hypothese; ebenso ergiebt sich daraus das Beersche Gesetz, wenn man noch die Annahme hinzunimmt, dass durch Aenderung der Concentration die absorbirenden Theilchen in keiner ihrer Eigenschaften verändert werden. Die Gesetze sind also sämmtlich hypothetisch und gewinnen Bedeutung nur, wenn sie sich experimentell bestätigen lassen. Leider muss man sagen, dass eine solche Bestätigung nur sehr mangelhaft erbracht worden ist. Die älteren Versuche sind sämmtlich mit nicht homogenem Lichte gemacht, und für solches können die Gesetze nicht streng gültig sein, da der Absorptionscoefficient in jedem Medium mit der Wellenlänge sich ändert.

Sei das einfallende Licht J zusammengesetzt aus verschiedenfarbigen Bestandtheilen, deren Intensitäten J_1, J_2, ... J_n seien; für sie sollen die Absorptionscoefficienten a_1, a_2 ... a_n heissen; dann ist die Intensität i des aus der Schicht von der Dicke d austretenden Lichtes:

$$i = J_1 a_1^d + J_2 a_2^d + \ldots + J_n a_n^d.$$

1) A. Beer, Bestimmmung der Absorption des rothen Lichtes in farbigen Flüssigkeiten. Pogg. Ann. **86**. p. 78—88 (1852).

2) Ueber die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes siehe § 10 und 11, auch Kap. II, E.

3) Siehe K. Vierordt, Die Anwendung des Spectralapparates zur Photometrie der Absorptionsspectren und zur quantitativen chemischen Analyse. Tübingen bei H. Laupp 1873.

Ist $a_1 = a_2 = \ldots = a_n$, so wird $i = Ja^d$, das Lambertsche Gesetz gilt; andernfalls stellen sich Abweichungen ein, die um so größer werden, je verschiedener die a sind.

Nur das Gesetz 1) ist von dieser Beschränkung frei. Für dasselbe ist mir nur eine einzige Prüfung bekannt. Bunsen und Roscoe[1]) lassen Licht von verschiedener Intensität durch einen Cylinder mit Chlorgas gehen und messen die Intensität vor und nach Durchgang. Die gefundenen Zahlen sind:

J_0	13.52	13.20	12.85	13.51	7.21	8.34	12.39	12.84
J	3.63	3.63	3.79	3.79	2.11	2.44	3.69	3.69
$\frac{J}{J_0}$	0.267	0.275	0.295	0.281	0.293	0.293	0.298	0.287
	0.019	0.011	0.009	0.005	0.007	0.007	0.012	0.001

In der vierten Zeile stehen die Abweichungen des Quotienten vom Mittelwerth 0.268. Sie gehen bis zu 2 %, was freilich bei der damaligen rohen Art der Messung durchaus innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Trotzdem und weil die Intensität nur von 7.2 auf 13.5 variirt worden ist, würde man schwerlich geneigt sein, das Gesetz als bewiesen zu betrachten, wenn es nicht in sich ausserordentlich wahrscheinlich wäre. Immerhin wäre eine exactere Prüfung mit den modernen Hülfsmitteln sehr erwünscht.

Das Lambertsche Gesetz ist viel häufiger geprüft worden. Bernard[2]) misst mit einem primitiven Polarisationsphotometer die Absorption durch verschieden dicke Schichten von Glas, chromsaurem Kali und Kupfersulfat, indem er das einfallende Licht durch farbige Gläser wenigstens etwas homogen zu machen sucht.

Beer[3]) behandelt ähnlich unter Einschaltung eines rothen Glases Lösungen von Kupfersulfat und Acetat und von Kaliumeisencyanür. Auch er giebt an, das Gesetz stimme, seine Zahlen zeigen indessen sehr grosse Beobachtungsfehler. Er findet bei dieser Gelegenheit das Beersche Gesetz.

Hagen[4]) prüft das Gesetz an einem Krystall von Kaliumeisencyanid; dasselbe Stück wird durch Abschleifen allmählich dünner gemacht, und von Zeit zu Zeit der Absorptionscoefficient bestimmt. So findet sich:

Dicke	17.4	7.05	2.1
Coeff.	1.194	1.191	1.199

Ferner hat Camichel[5]) das Gesetz richtig gefunden an Schichten von

1) R. Bunsen und H. Roscoe, Photometrische Untersuchungen. 4. Abh. Pogg. Ann. **101**. p. 235—263 (1857).

2) F. Bernard, Sur l'absorption de la lumière par les milieux non cristallisés. Ann. chim. et phys. (3) **35**. p. 385—438 (1852).

3) A. Beer, Bestimmung der Absorption des rothen Lichtes in farbigen Flüssigkeiten. Pogg. Ann. **86**. p. 78—88 (1852).

4) O. Hagen, Ueber die Absorption des Lichtes in Krystallen. Pogg. Ann. **106**. p. 33—55 (1859).

5) C. Camichel, C. R. **117**. p. 307—309 (1893).

flüssigem Brom, deren Dicke zwischen 0.5 und 60 λ des Natriumlichtes variirt wurde.

Endlich kenne ich noch eine Untersuchung von Bottomley[1]) über unsere Frage. Um die Schichtdicke beliebig ändern zu können und doch weisses Licht zu benutzen, möchte er eine Flüssigkeit auffinden, die von allen Wellenlängen gleich viel absorbirt. Das gelingt zwar nicht, aber ein Gemisch von Nickel- und Cobaltsalzen[2]) soll angenähert der Bedingung entsprechen. Als verschieden starke Lichtquellen nimmt er das Licht, welches von zwei Platten reflectirt wird, deren eine aus gepresstem Bariumsulfatpulver, die andere aus demselben mit Zusatz von Kohle besteht. Ueber die Platten werden Röhren gesetzt, in die eine wird eine beliebige Schicht der Salzlösung gegossen, und nun in der anderen Röhre die Schicht so dick gemacht, dass Licht von gleicher Intensität aus beiden Röhren austritt. Dann ergiebt die Rechnung Folgendes:

Sei J und J_1 die Intensität des von den beiden Platten reflectirten Lichtes, a der Absorptionscoefficient der Lösung, d_1 und d_2 die Dicken der Schichten, welche das austretende Licht gleich hell machen. Dann ist

$$J a^{d_1} = J_1 a^{d_2}$$

Gehen wir von einer anderen Dicke d_3 der Schicht im ersten Rohre aus und finden im zweiten d_4, so ist ebenso

$$J a^{d_3} = J_1 a^{d_4} \cdot$$

Multiplicirt man beide Gleichungen über Kreuz, so folgt:

$$J J_1 a^{d_1} a^{d_4} = J J_1 a^{d_2} a^{d_3} \quad \text{daraus} \quad d_1 + d_4 = d_2 + d_3.$$

Verschiedene Versuche ergaben für diese Summen: 29.7 und 27.8, 28.45 und 28.76, 25.3 und 24.93, 28.4 und 27.4, 31.95 und 30.35.

Alle genannten Versuche scheinen somit das Lambertsche Gesetz zu bestätigen, soweit ihre Genauigkeit reicht. Man kann es wohl unbedenklich als richtig betrachten, zumal ein grosser Theil der später (§ 13) zu erwähnenden kolorimetrischen Messmethoden das Gesetz zur Grundlage hat und die Messungen richtige Resultate ergeben.

Es ist indessen zu erwähnen, dass einige Beobachter das Gesetz für ultrarothe Strahlen nicht richtig gefunden haben. Ångström[3]) untersucht mit Bolometer die Absorption in Gasen, wobei er Schichten von 60 und 120 mm Dicke verwendet. Dabei ergeben sich erhebliche Abweichungen von dem Lambertschen Gesetz, die Ångström in der Weise zum Ausdruck bringt, dass er aus der Absorption in 120 mm die in 60 mm berechnet und mit der beobachteten vergleicht. So findet sich z. B. für Aether folgende Tabelle:

1) J. Bottomley, Colorimetry. Part. IV. Mem. Manchester. Lit. and Phil. Soc. (3) **7.** p. 176—186 (1882); auch Chem. News. **42.** p. 56—58 (1880).

2) Diese Mischung hat schon viel früher Zöllner benutzt: Pogg. Ann. **109.** p. 244—275 (1860).

3) K. Ångström, Études de la distribution spectrale de l'absorption dans le spectre infrarouge. Ofvers. Kongl. Vetensk. Akad. Förh. 1890. No. 7. p. 331—352. Auch Physikal. Revue **1.** p. 597—623 (1892).

λ	1.71	2.05	2.47	2.98	3.22	3.49	4.12	4.22	5.02	5.62	6.22	6.72	7.32	7.96	8.56	9.19	9.79	10.42	12.55
beob.	3.1	6.2	10.1	32.5	43.2	44.6	19.0	13.9	12.7	13.3	15.0	6.7	11.6	22.4	42.9	56.8	69.5	64.1	56.3
berechn.	2.5	5.6	10.7	22.9	31.8	33.4	15.8	12.7	12.2	12.7	12.4	7.5	11.3	14.2	31.0	47.7	61.6	57.0	52.1

Die erste Zeile enthält die Wellenlängen, in denen beobachtet wurde, die zweite den Lichtverlust in dem Rohr von 60 mm, die dritte den dafür aus dem Rohr von 120 mm berechneten Verlust. Man sieht, dass namentlich an den Stellen starker Absorption die Unterschiede sehr gross werden. Ångström selbst vermuthet schon, dass hier Beobachtungsfehler vorliegen, hervorgebracht durch ungenügende Dispersion seines Spectrums resp. zu grosse Breite des Bolometerstreifs. Paschen[1]) hat dann ausführlicher besprochen, wie dadurch Absorptionsbeobachtungen gefälscht werden können.

Ebenso erklären sich vielleicht Resultate von Königsberger[2]) durch Beobachtungsfehler oder ungleichmässiges Material: er findet, dass zwei Amethystplatten von der einfachen und doppelten Dicke genau gleich viel absorbiren und dass auch für Beryll- und Kalkspathplatten das Lambertsche Gesetz nicht gelte. Bei der Schwierigkeit bolometrischer Messungen und den zahlreichen Fehlerquellen, denen der nicht sehr geübte Beobachter ausgesetzt ist, wird man kaum geneigt sein, diesen Resultaten ein entscheidendes Gewicht beizulegen.

9. Dass das Lambertsche Gesetz nicht für unzerlegtes oder gemischtes Licht gelten kann, sondern nur für homogenes, macht sich besonders auffällig geltend bei Substanzen, welche man wohl dichroïtisch genannt hat, wenn auch der Name schlecht gewählt ist; ich will sie lieber zweifarbig nennen, da der Name dichroïtisch auf Krystalle beschränkt bleiben sollte und die Eigenschaft derselben bedeutet, dass Licht, welches in verschiedenen Richtungen bei unveränderter Dicke hindurch geht, verschieden gefärbt ist, während bei den zweifarbigen Körpern die Dicke der Schicht oder die Beschaffenheit des einfallenden Lichtes allein in Betracht kommt. Die Zweifarbigkeit zeigt sich daher bei Flüssigkeiten und Gasen ebenso, wie bei festen Körpern, mögen sie isotrop oder nicht sein.

Denken wir uns eine Substanz, welche etwa Grün sehr stark absorbirt, Roth und Gelb schwach, Blau-Violett noch schwächer, dann kann eine dünne Schicht nur Rothgelb und Blauviolett durchlassen. Da letzteres im Tageslicht weit schwächer vorhanden ist, wird der Körper im Wesentlichen rothgelb aussehen. Machen wir die Schicht dicker, so wird von Rothgelb ein relativ immer grösserer Theil absorbirt, und es kann schliesslich das Blauviolett überwiegen, der Körper sieht blau aus. Derselbe Körper in gleicher Dicke könnte dann bei künstlichem Licht, in welchem das Blau relativ viel schwächer ist, doch noch roth aussehen. So findet man in Russland manchmal ein Mineral, den Alexandrit, zu Schmucksachen verwendet, welche im Tageslicht smaragdgrün, bei Kerzenbeleuchtung blutroth aussehen. Es sind zahlreiche solche

1) F. Paschen, Bolometrische Arbeiten. Wiedem. Ann. **53**. p. 287—300 (1894).

2) J. Königsberger, Ueber die Absorption von ultrarothen und ultravioletten Strahlen in doppeltbrechenden Krystallen. Inaug.-Dissert. Berlin 1897. Auch Wiedem. Ann. **61**. p. 687—704 (1897).

Fälle angegeben worden[1]), die desto auffallender erscheinen, je geringer die zum Farbenumschlag nöthige Dickenänderung ist und je verschiedener die entstehenden Farben sind. Im Grunde muss jeder absorbirende Körper zweifarbig genannt werden, z. B. auch Wasser, welches in dünner Schicht farblos, in dicker Schicht blau ist.

10. Das Beersche Gesetz ist ausserordentlich häufig geprüft worden Aus allen Beobachtungen kann man wohl den Schluss ziehen, dass es streng richtig ist, solange die absorbirenden Moleceln bei der Aenderung der Concentration unverändert bleiben, dass dies aber nur in beschränktem Maasse der Fall ist. Im Allgemeinen treten mit der Verdünnung verschiedene Aenderungen des Molecels ein, die wir an anderer Stelle ausführlich zu besprechen haben werden,[2]) und dann ändert sich natürlich die Grösse der Absorption in manchen Fällen nicht nur quantitativ, sondern sogar qualitativ. So kann man das Beersche Gesetz nur als ein practisch angenähert richtiges betrachten; aber es hat Wichtigkeit dadurch, dass Abweichungen von ihm immer eine Veränderung des absorbirenden Körpers anzeigen.

Nachdem Beer[3]) sein Gesetz aufgestellt, wurde es zuerst von Bunsen und Roscoe[4]) wieder geprüft, indem sie rothe Tinte verdünnten und die Absorption in verschieden dicken Schichten maassen. Die durch die Längeneinheit durchgelassene Lichtmenge erwies sich ziemlich genau proportional der Concentration, obwohl nicht homogenes Licht verwandt wurde. Dann hat Zöllner[5]) an einem Gemisch der Lösungen von Nickel-, Cobalt- und Kupfersulfat, die mit Wasser im Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 9 gemischt wurden, gefunden, dass die Absorption in geometrischer Progression wachse, wenn die Concentration in arithmetischer Progression zunehme. — Auch Melde[6]) findet das Gesetz streng gültig. Glan[7]) verwendet durch rothes Glas gegangenes

1) Vielleicht die älteste Angabe der Art stammt von Brewster, Phil. Mag. (3) **6.** p. 305 (1835). Sie bezieht sich auf Chromkalioxalat. Die Substanz ist noch oft untersucht worden, z. B. von Hamburger, Wiedem. Ann. **56.** p. 172—173 (1895). Die interessantesten Beispiele geben R. W. Wood, Phys. Rev. **15.** p. 121—122 (1902) und A. Pflüger, Physik. Zs. **4.** p. 520—521 (1903). Auch J. Precht (Physik. Zs. **4.** p. 572—573, 1903) giebt zahlreiche Beispiele. Er sagt: Stellt man für verschiedene Wellenlängen Absorptionscurven dar, indem man als Ordinaten die Intensität des durchgehenden Lichtes, als Abscissen die Schichtdicken nimmt, so erhält man Curven, die sich schneiden. Für Schichtdicken rechts von der Schnittstelle überwiegt dann eine Farbe, links die andere. Es giebt auch Substanzen, die mehrere Schnittpunkte haben, dann zeigt die Substanz mehr als zwei Farben. So erscheint Brillant-Säuregrün 6B bei Glühlicht in dünner Schicht grün, wird bei wachsender Schichtdicke blaugrün, blau, dunkelblau, violett, purpur, roth.

2) Siehe Kap. II, E.

3) A. Beer, Bestimmung der Absorption des rothen Lichtes in farbigen Flüssigkeiten. Pogg. Ann. **86.** p. 78—88 (1852).

4) R. Bunsen und H. Roscoe, Photometrische Untersuchungen. 4. Abh. Pogg. Ann. **101.** p. 235—263 (1857).

5) F. Zöllner, Photometrische Untersuchungen. Pogg. Ann. **109.** z. 244—275 (1860).

6) F. Melde, Ueber Absorption des Lichtes bei farbigen Flüssigkeiten. Pogg. Ann. **126.** p. 264—285 (1865).

7) P. Glan, Ueber die Absorption des Lichtes. Pogg. Ann. **141.** p. 58—83 (1870).

Licht; eine Lösung von Jod in Alcohol ergiebt Abweichungen von dem Gesetz. Die Concentration $\frac{1}{8}$ giebt den Absorptionscoefficient 0.9855, während derselbe sich bei den Concentrationen $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, 1 zu 0.9665, 0.9590, 0.9552 berechnet. Verdünnte Lösungen absorbiren also weniger, als concentrirte. Dasselbe findet Glan für verschiedene Salzlösungen. Zöllner[1]) macht indessen Einwendungen gegen die Beobachtungen, nämlich, dass das Licht nicht genügend homogen und nicht parallel gewesen sei; bei den röhrenförmigen Absorptionsgefässen Glans entständen durch letzteres Fehler.

Recht genaue Messungen in homogenem Licht mit seinem Spectralphotometer macht wiederholt Vierordt, da ja das Gesetz die wesentliche Grundlage der von ihm ausgebildeten quantitativen Analyse bildet. So findet er[2]) das Absorptionsverhältniss, welches nach dem oben (§ 7) Gesagten gleich Contentration durch Absorptionsconstante ist und welches nach dem Beerschen Gesetz constant sein soll, für Chromalaunlösungen:

Concentrationen	Absorptions-constante	Absorptions-verhältniss	Concentration berechnet
0.07176	1.3010	0.05515	0.07099
0.03588	0.6420	0.05588	0.03503
0.01794	0.3344	0.05364	0.01824
0.00897	0.1675	0.05354	0.00914

Die letzte Colonne bedeutet hier die unter Annahme der Gültigkeit des Gesetzes aus dem Mittelwerth des Absorptionsverhältnisses 0.05457 berechneten Concentrationen. Die Salzmenge variirt von 8 zu 1, das Absorptionsverhältniss bleibt bis auf weniger als 2 % constant, und es lässt sich daher die Concentration aus dem bekannten Absorptionsverhältniss und der beobachteten Absorptionsconstante recht genau berechnen. Die vielen weiteren Versuche in diesem Sinne, die Vierordt in dem Werke angiebt, sind daher als Bestätigungen des Beerschen Gesetzes aufzufassen. — In einer späteren Schrift[3]) giebt Vierordt Messungen an Syrup, die wieder constantes Absorptionsverhältniss zeigen[4]).

1) F. Zöllner, Ueber den Einfluss der Dichtigkeit und Temperatur auf die Spectra glühender Gase. Pogg. Ann. **142**. p. 88—111 (1871), aus Ber. Kgl. Sächs. Ges. d. W. **22**. p. 233—253 (1870).

2) K. Vierordt, Die Anwendung des Spectralapparates zur Photometrie der Absorptionsspectren und zur quantitativen chemischen Analyse. Tübingen bei Laupp 1873.

3) K. Vierordt, Die quantitative Spectralanalyse in ihrer Anwendung auf Physiologie Physik, Chemie und Technologie. Tübingen 1876 bei Laupp. 4°, 125 pp.

4) In einer früheren Abhandlung, Ber. chem. Ges. **4**. p. 327—329, 475, 519 (1871) sagt allerdings Vierordt: „Das Verhältniss zwischen Concentration und Extinctionscoefficient bleibt nur innerhalb einer gewissen Breite der Concentrationsvariation constant." — Hüfner (Ueber die Dissociation des Oxyhämoglobins in wässeriger Lösung, Zs. f. physikal. Chem. **11**. p. 794—804 (1893)) findet das Verhältniss ganz konstant für Oxyhämoglobin, Kohlenoxydhämoglobin und Chromalaun.

Umfangreiche Untersuchungen über Absorptionsspectra liefert Hiebendaal[1]) an etwa 40 verschiedenen Substanzen. Das Gesetz zeigt sich hier theils richtig, theils nicht, indem meist bei Verdünnung die Absorption stärker abnimmt, als es sein sollte. Diese Abweichung tritt stärker auf an den Stellen des Spectrums, wo die Grenze einer Absorption liegt, als in den Theilen starker Absorption. Bei Chromsalzen ändert sich mit Verdünnung sogar der Character des Absorptionsspectrums. Hiebendaal schreibt mit Recht diese Abweichungen Veränderungen der absorbirenden Molecel zu.

Glan[2]) nimmt die Frage, ob das Beersche Gesetz gelte, von Neuem auf in der Form, dass er untersucht, ob Verdünnung bei ungeänderter Anzahl der absorbirenden Moleceln die Absorption ändere. In ein Glasgefäss wird die Lösung gebracht, dann sorgfältig Wasser darüber geschichtet, sodass beide sich nicht mischen, dann mit Spectralphotometer für verschiedene Wellenlängen die Absorption bestimmt. Nachdem dann Lösung und Wasser durchgemischt, wird die Messung wiederholt. So findet sich z. B. für Kupfersulfat:

λ	a	a^1	$a - a^1$	V
674	0.077	0.073	+ 0.004	$\frac{1}{7}$
659	0.155	0.150	+ 0.005	$\frac{1}{7}$
626	0.336	0.330	+ 0.006	$\frac{1}{5}$
557	0.449	0.441	+ 0.008	$\frac{1}{3}$
557	0.510	0.507	+ 0.003	$\frac{1}{7}$
525	0.822	0.819	+ 0.003	$\frac{1}{3}$
525	0.848	0.854	— 0.006	$\frac{1}{7}$

Die erste Colonne giebt die Wellenlängen, die zweite den Absorptionscoefficient der ungemischten, die dritte den der gemischten Flüssigkeiten, die vierte die Differenz, die fünfte endlich die eingetretene Verdünnung. Die Zahlen zeigen, dass die Absorption im Wesentlichen unverändert bleibt, allein es ist auffallend, dass die Differenzen, die freilich kaum über die Grösse der Beobachtungsfehler hinausgehen, alle nach derselben Seite liegen. Bei Versuchen mit saurem chromsaurem Kali findet sich dasselbe, nur sind hier die Differenzen fast sämmtlich negativ. Dasselbe zeigt sich für Jod in Alcohol, während bei Jod in Schwefelkohlenstoff das Gesetz streng erfüllt zu sein scheint. Auch für Syrup und Wasser bestätigt es sich.

Soret[3]) findet, dass im Allgemeinen die Dicke der absorbirenden Schicht genau äquivalent ist der Concentration; vielleicht mache Ammoniak eine Ausnahme. Seine Beobachtungsmethode ist indessen wenig genau, da er nur die Grenze der totalen Absorption im Ultraviolett beobachtet.

1) J. M. Hiebendaal, Onderzoek over eenige Absorptiespectra. Academisch Proefschrift, Utrecht 1873. 8⁰, 96 pp.

2) P. Glan, Ueber den Einfluss der Dichtigkeit eines Körpers auf die Menge des von ihm absorbirten Lichtes. Wiedem. Ann. 3. p. 54—82 (1878).

3) J. L. Soret, Recherches sur l'absorption des rayons ultraviolets par diverses substances. Arch. sc. phys. et nat. (2) 61. p. 322—359 (1878). Siehe p. 339.

Settegast[1]) benutzt das Vierordtsche Instrument, um die Vertheilung einer Base zwischen zwei Säuren zu ermitteln. Er findet für Chromsäure das Absorptionsverhältniss nicht constant, sondern mit steigender Verdünnung zunehmend. Die Aenderung ist aber so langsam, dass für practische Zwecke zwei Werthe, für dünnere und concentirtere Lösungen, genügen.

Hesse[2]) findet für Lösungen von Cyanin in Alcohol im Absorptionsgebiet das Absorptionsverhältniss soweit constant, als die Genauigkeit der Beobachtungen reicht, während v. Noorden[3]) aus Messungen am Blutfarbstoff mit dem Hüfnerschen Apparat eine Abnahme des Absorptionsverhältnisses mit der Concentration erhält. Nahm die Concentration von 0.00122 bis 0.00043 ab, so änderte sich an zwei Stellen im Spectrum zwischen D und E das Absorptionsverhältniss von 0.00140 auf etwa 0.00125, resp. von 0.00104 auf 0.00095.

Pulfrich,[4]) sowie Ketteler und Pulfrich[5]) bestätigen das Beersche Gesetz; Walter[6]) giebt für Fluoresceïnlösungen an, es gelte für geringe Concentrationen von $\frac{1}{32768}$ bis $\frac{1}{64}$, für grössere aber nicht, und er führt das auf Bildung von Molecularaggregaten zurück.

Auch Knoblauch[7]) beschäftigt sich mit dem Beerschen Gesetz, wenn auch die Prüfung eine unvollkommene ist, indem er nur mit dem Spectrometer beobachtet, ob sich bei Verdünnung das Spectrum ändert. Der Hauptzweck der Arbeit ist ein anderer, wir werden ihre Ergebnisse später zu besprechen haben. Wichtig ist, dass hier die Concentrationsunterschiede viel weiter getrieben werden als bei den bisher besprochenen Arbeiten; die Verhältnisse der Concentrationen übersteigen mitunter das 100000fache. Untersucht werden Salze von K, Cu, Cr, U, Eosin. Er schliesst, bei manchen Salzen gelte das Beersche Gesetz streng; die Abweichungen seien auf chemische oder physikalische Aenderungen der Lösung zurückzuführen.

Sabatier[8]) findet, für Chromsäure und ammoniakalische Lösung von

1) H. Settegast, Beiträge zur quantitativen Specctralanalyse. Wiedem. Ann. **7.** p. 242—271 (1879).

2) J. Hesse, Untersuchungen über das Dispersionsgesetz. Wiedem. Ann. **11.** p. 891—908 (1880).

3) C. v. Noorden, Beiträge zur quantitativen Spectralanalyse, insbesondere zu derjenigen des Blutes. Zs. f. physiol. Chem. **4.** p. 9—35 (1880).

4) C. Pulfrich, Photometrische Untersuchungen über Absorption des Lichtes in isotrogen und anisotropen Medien. Wiedem. Ann. **14.** p. 177—218 (1881). Siehe p. 215.

5) E. Ketteler und C. Pulfrich, Photometrische Untersuchungen. Wiedem. Ann. **15.** p. 337—378 (1882).

6) B. Walter, Die Aenderung des Fluorescenzvermögens mit der Concentration. Wiedem. Ann. **36.** p. 502—518 (1889). Siehe p. 512. Siehe auch p. 521.

7) O. Knoblauch, Absorptions-spectralanalyse sehr verdünnter Lösungen. Wiedem. Ann. **43.** p. 738—783 (1891).

8) P. Sabatier, Spectres d'absorption des chromates alcalins et de l'acide chromique. C. R. **103.** p. 49—52 (1886).

chromsaurem Kali kompensire sich Schichtdicke und Concentration genau, nicht bei neutralem Kalichromat, da hier Dissociation eintrete.

Bei zu gleichem Zwecke und in derselben Weise ausgeführten Versuchen von Boehlendorff[1]) wird mit der Concentration die Schichtdicke so geändert, dass ihr Product constant bleibt; dabei ändert sich die Dicke von Bruchtheilen eines Millimeters bis zu über 8 m. Die Resultate sind die gleichen wie bei Knoblauch, das Beersche Gesetz gilt, so lange keine Veränderungen eintreten.

Aus neuester Zeit liegen endlich noch mehrere Arbeiten vor: Thiele[2]) untersucht mit dem Vierordtschen Photometer Lösungen von Jod in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Paraldehyd und Eisessig bei verschiedenen Concentrationen von 0.05 bis 0.00001 gr im Cubikcentimeter. Das Absorptionsverhältniss erweist sich variabel, die Absorptionsbanden bleiben zwar an ihrer Stelle, aber die verdünnte Lösung absorbirt relativ schwächer. Das Beersche Gesetz gilt nicht. Auch Ewan[3]) kommt zu diesem Schluss. — G. und H. Krüss[4]) dagegen sprechen ebenso entschieden für die Gültigkeit des Gesetzes und wollen die darauf gegründete quantitative Analyse neu beleben durch Einführung geeigneter Apparate.

Spring[5]) findet das Gesetz für eine Lösung von Chlorlithium in Wasser nicht bestätigt: eine Lösung von 166 Theilen in 1000 Wasser absorbire 2.14 mal so viel wie Wasser, eine Lösung von 1 : 1000 aber 1.295 mal so viel, während sie nach Beer nur 1.0032 mal so viel absorbiren müsse. — Auch Moore[6]) spricht sich gegen das Gesetz aus.

Hartley[7]) photographirt die Absorptionsspectra der Salpetersäure in verschiedener Concentration, wobei die Dicke der Schicht immer der Concentration umgekehrt proportional gemacht wird. Die Spectren erweisen sich als identisch, das Beersche Gesetz gilt.

Liveing[8]) photographirt das Absorptionsspectrum von Didymchlorid, wobei die Schichtdicke zwischen 38 mm und 305 mm variirt, die Concentration

1) W. Boehlendorff, Studien zur Absorptions-Spectralanalyse. Inaug.-Diss. Erlangen 1890, 80 pp.

2) E. Thiele, Spectrophotometrische Untersuchung der verschiedenfarbigen Jodlösungen. Zs. physik. Chem. **16**. p. 147—155 (1895).

3) Th. Ewan, On the absorption-spectra of some copper salts in aqueous solution. Phil. Mag. (5) **33**. p. 317—342 (1892).

4) G. und H. Krüss, Eine neue Methode der quantitativen Spectralanalyse. Zs. anorgan. Chem **10**. p. 31—43 (1895).

5) W. Spring, Sur la transparence des solutions des sels incolores. Arch. sc. phys. et nat. (4) **2**. p 5—17 (1896).

6) B. E. Moore, A spectrophotometric study of the hydrolysis of dilute ferric chloride solutions. Physic. Rev. **12**. p. 151—176 (1901).

7) W. N. Hartley, The absorption spectra of metallic nitrates. Trans. chem. soc. **81**. p. 556—574 (1902). Siehe p. 572.

8) G. D. Liveing, On the effects of dilution, temperature, and other circumstances, on the absorption spectra of solutions of Didymium and Erbium salts. Cambr. Phil. Trans. **18**. 298—315 (1899). Siehe Tafel 3.

immer der Dicke umgekehrt proportional gemacht wird. Die veröffentlichten ausgezeichneten Anfnahmen zeigen absolute Identität.

11. Wenn man alle diese zahlreichen sich widersprechenden Angaben zusammenfasst, so wird man doch zum Resultat gelangen, dass das Beersche Gesetz gilt, so weit eine Anwendung überhaupt Sinn hat, soweit nämlich das Lambertsche Gesetz zu einer Anwendung berechtigt. Dies Gesetz sagte aus, dass jedes Molecel von auffallendem Lichte wieder den gleichen Bruchtheil absorbirt. Dabei ist aber selbstverständlich vorausgesetzt, dass die Moleceln alle identisch sind. Sollte bei Verdünnung Hydrolyse oder ein Zerfall von Molecularcomplexen in einzelne Moleceln oder eine electrolytische Dissociation in Ionen eintreten, so verliert das Gesetz seine Gültigkeit[1]). Dasselbe würde aber auch eintreten, wenn das Molecel sich zwar in seinem Bau nicht ändert, aber seine Schwingungsverhältnisse geändert werden. Hartley[2]) nimmt z. B. an, dass in Lösungen das Molecel in einen Spannungszustand komme, ohne zu zerfallen; dadurch würden natürlich seine Eigenschwingungen geändert werden. Andererseits wissen wir aus der Emissionsanalyse, dass mit veränderter Dichte Aenderungen des Spectrums verbunden sein können, z. B. Verbreiterung der Linien. Das deutet man durch die Annahme, dass mit wachsender Verdichtung äussere Kräfte einen wachsenden Einfluss auf die Schwingungen erhalten. Etwas Aehnliches bei verdünnten Lösungen anzunehmen, liegt nahe. Wie dieselben Moleceln, so werden auch die des Lösungsmittels einen Einfluss ausüben, aber einen anderen; es können sich daher kleine Unterschiede in den Eigenschwingungen, d. h. in der Absorption ergeben, wenn ein Molecel nur solche des Lösungsmittels oder auch solche derselben Art in verschiedener Anzahl in seiner Nähe hat.

Derartige Ueberlegungen führen also zu einer gewissen Einschränkung des Beerschen Gesetzes, seine Gültigkeit wird etwa zu vergleichen sein mit der des Boyleschen Gesetzes.

ZWEITER ABSCHNITT.

Die Messapparate.

12. Bevor wir zur Besprechung der Absorption in den Körpern unter verschiedenen Bedingungen übergehen, müssen zunächst die Methoden und Apparate der Untersuchung sowie die Darstellungsweise der Resultate erörtert werden.

Die Absorptionscoefficienten oder Absorptionsconstanten sind, wie schon bemerkt, Functionen der Wellenlänge. Das Verhalten eines Körpers gegen

1) Siehe dazu E. Müller, Drudes Ann. **12**. p. 767—786 (1903).

2) W. N. Hartley, The absorption spectra of metallic nitrates. Part. II. Trans. chem. soc. **83**. p. 221—246 (1903). Siehe p. 245.

durchgehendes Licht wird also erst bekannt sein, wenn für jede Wellenlänge die Constante ermittelt ist. Diese Aufgabe würde aber so ungeheure Arbeit verursachen, dass sie practisch nicht durchführbar wäre. Für die meisten Zwecke aber genügt auch schon eine viel oberflächlichere Kenntniss, nämlich für quantitative Untersuchungen die Kenntniss der Absorptionsconstanten für ein oder zwei Stellen des Spectrums, für mehr qualitative Untersuchungen, wenn es sich im Allgemeinen nur um eine Characterisirung des Stoffes durch seine Absorption handelt, eine rohe Schätzung der Durchlässigkeit für die verschiedenen Wellenlängen, wie man sie ohne alle Messung durch den blossen Anblick erhalten kann. Freilich können dabei sehr grobe Fehler auftreten, und die Angaben verschiedener Beobachter weichen ganz ausserordentlich von einander ab.

13. Für die erste Art der Untersuchung sind zwei Methoden in Gebrauch. Die zugehörigen Apparate heissen Colorimeter und Spectralphotometer. Ueber die Colorimeter, welche nicht mit dem Spectrum operiren, wenn auch mit spectralen Eigenschaften, will ich mich ganz kurz fassen. Haben wir einen Körper, der einen Theil der Spectralfarben viel stärker absorbirt als die übrigen, so ist weisses auffallendes Licht nach dem Durchgange gefärbt; die absorbirbaren Strahlen verschwinden desto vollständiger aus dem austretenden Lichte, je dicker oder je concentrirter die absorbirende Schicht ist, und damit ändert sich der Farbenton des austretenden Lichtes. Denken wir uns nun etwa zwei Röhren mit ebenen Bodenflächen vertical nebeneinander aufgestellt und von unten etwa durch einen Spiegel mit weissem Lichte beleuchtet. Es handele sich darum, den Gehalt einer Lösung von Kupfersulfat zu bestimmen. Dann bringen wir in die eine Röhre eine Lösung gleicher Art von bekannter Concentration c und machen die Schichtdicke etwa gleich d. Nun füllen wir die zu untersuchende Lösung von der unbekannten Concentration c_1 in das zweite Rohr und machen die Schichtdicke d_1 so gross, dass von oben gesehen das Licht durch beide Röhren genau gleich stark blau gefärbt erscheint. Dann ist nach dem Beerschen Gesetze: $cd = c_1 d_1$. Da wir c, d kennen, d_1 messen können, ist c_1 bekannt.

Dasselbe Verfahren kann nun mit den verschiedensten Variationen für ganz bestimmte Zwecke angewendet werden: z. B. kann die Schichtdicke in beiden Röhren die gleiche sein, aber die Concentration der Normallösung wird geändert, bis Farbengleichheit eintritt. Statt einer Normallösung der gleichen Substanz kann auch ein anderer Körper von derselben Färbung benutzt werden; so hat man in manchen Fällen farbige Gläser verwandt. Ist das Glas keilförmig geschliffen, so kann man z. B. die zu messende Lösung in das eine Glas bis zu einer immer gleichen Höhe einfüllen, unter dem anderen Glase den Keil verschieben bis gleiche Farbe eingetreten ist; aus der bekannten Dicke des Keils bei der betreffenden Stellung ist dann der Salzgehalt ermittelt, wenn man vorher den Keil mit bekannten Lösungen derselben Substanz geaicht hat. Dies Verfahren ist namentlich angewandt worden, wenn es sich

um Untersuchung sich leicht zersetzender Substanzen handelt, z. B. von Blut[1]), obgleich es nichts weniger als einwandsfrei ist: wenn das in diesem Fall benutzte Rubinglas auch bei einer bestimmten Dicke einen Farbenton giebt, der dem der Blutlösung sehr ähnlich ist, so ist das bei anderen Dicken durchaus nicht der Fall.

Die Herstellung genau gleicher Färbung gelingt desto genauer, je besser die zu vergleichenden Lichtbündel scharf an einander grenzen; durch die für diesen Zweck getroffenen Einrichtungen unterscheiden sich hauptsächlich die verschiedenen Colorimeter.

Die erste mir bekannte Bestimmung nach der colorimetrischen Methode stammt von Herapath[2]); Apparate sind angegeben von Müller[3]), Duboscq[4]), Hennig[5]), Mills[6]), Stammer[4]), Wolff[4]) Bayley[7]) Sabatier[8]), Bottomley[9]), namentlich aber in bedeutend verfeinerter Form von G. und H. Krüss[10]).

Die colorimetrische Methode ist zwar wegen ihr ausserordentlichen Bequemlichkeit für einige ganz bestimmte Zwecke gewiss recht brauchbar; aber sie ist theoretisch sehr unvollkommen. Denken wir uns eine absorbirende Substanz, welche den vierten Theil des Spectrums schwächt, den Rest aber unbeeinflusst lässt; sie würde schon sehr kräftig gefärbt sein. Dann werden beim Durchgang des Lichtes drei Viertel immer unveränderte Intensität behalten, nur das letzte Viertel wird verändert werden. Man ersieht leicht, dass dieser Umstand die Methode unempfindlich macht, desto mehr, je weniger die Substanz absorbiert. Man würde offenbar sehr viel genauer messen können, wenn man das sich immer in gleicher Stärke überlagernde Licht beseitigen würde, wenn man nur mit der vom Körper absorbirten Farbe arbeitete. Dazu muss man offenbar das Licht in seine einzelnen farbigen Bestandtheile zerlegen, man muss ein Spectrophotometer verwenden.

1) Diese Methode ist z. B. bei dem sogen. Hämometer von E. v. Fleischl benutzt.

2) Th. J. Herapath, On a quick approximative method of estimating minute quantities of iron by means of a colorimeter. J. Chem. soc. **5.** p. 27 (1853); auch J. f. pract. Chem. **56.** p. 255 (1852); siehe auch ibid. **60.** p. 242—244 (1853).

3) Alex. Müller, Neues Colorimeter. J. f. pract. Chem. **60.** p. 474—476 (1853); Ueber das Complementärcolorimeter, ibid. **66.** p. 193—208 (1855); Die Chromometrie der Oberflächenfarben, ibid. **104.** p. 1—10 (1868).

4) Siehe: G. und H. Krüss, Kolorimetrie und quantitative Spectralanalyse in ihrer Anwendung in der Chemie. Hamburg und Leipzig bei L. Voss 1891. 8°, 291 pp.

5) R. Hennig, Ueber quantitative Analyse durch Spectralbeobachtung. Pogg. Ann. **149.** p. 349—353 (1873).

6) E. J. Mills, On a portable colorimeter, Glasgow Phil. Soc. Proc. **10.** p. 310—315 (1877); On the detached colorimeter and on colorimetry, Phil. Mag. (5) **7.** p. 437—441 (1879).

7) Th. Bayley, siehe Phil. Mag. (5) **5.** p. 222—224 (1878); ibid. (5) **6.** p. 14—19 (1878); J. chem. soc. (2) **20.** p. 418—422, 828—836 (1880); Scient. Proc. Irish Ac. (2) **3.** p. 131—134 (1883).

8) P. Sabatier, C. R. **103.** p. 49—52 (1886); J. de phys. (2) **6.** p. 312—320 (1887).

9) J. Bottomley, Mem. phil. soc. Manchester (3) **6.** p. 258—267 (1879); (3) **7.** p. 38—53, 66—75, 177—186 (1882).

10) Siehe das unter 4) genannte Werk; ferner Zs. f. physik. Chem. **10.** p. 165—182 (1892); Zs. f. anorgan. Chem. **5.** p. 325—329 (1894); ibid. **10.** p. 31—43 (1895). In dem genannten Buche finden sich auch viele Beispiele der Anwendung.

In neuerer Zeit sind die Colorimeter freilich erheblich verfeinert worden, indem man nicht mehr weisses oder durch farbige Schirme theilweise homogen gemachtes Licht benutzt, sondern durch spectrale Zerlegung wirklich homogenes. Man gelangt damit zu einer Art Photometer, mit dem sich nun natürlich genauere Messungen ausführen lassen. Eine solche Form ist z. B. von Martens [1]) angegeben worden.

14. Die Spectralphotometer beruhen sämmtlich auf dem Princip, dass von den beiden zu vergleichenden Lichtbündeln zwei Spectra durch denselben dispergirenden Apparat dicht über einander entworfen werden. Man wendet dann verschiedene Mittel an, um eines oder beide Lichtbündel in messbarer Weise zu schwächen, und kann dadurch erreichen, dass für jede beliebige Region des Spectrums beide Spectralstreifen gleich hell werden. Damit ist dann auch das Verhältniss der Intensitäten der beiden Lichtbündel vor der Schwächung bekannt.

Ich will auch bei den Spectralphotometern nicht genauer auf die Constructionsprincipien eingehen, sondern mich damit begnügen, die verschiedenen Formen, welche diesem wichtigen Instrumente gegeben worden sind, zu skizziren und einige Mängel oder Vorzüge der einzelnen Formen zu erwähnen. Die Idee des Spectralphotometers scheint von Govi [2]) zu stammen. Er giebt an, er habe schon im Jahre 1850 rohe Versuche gemacht, beschreibt sein Instrument aber erst 10 Jahre später. In einem parallelepipedischen Kasten sind in die gegenüberliegenden Schmalseiten Rohre eingesetzt, welche vorn mit Spalten versehen sind. In der Mitte des Kastens liegen zwei rechtwinklige Reflexionsprismen derart, dass sie die von den Spalten kommenden beiden Strahlenbündel parallel nach oben reflectiren. Diese treffen hier auf eine achromatische Linse, welche zwei neben einander liegende Bilder auf einer passend gehaltenen matten Scheibe erzeugt. Zwischen Linse und Mattscheibe wird noch ein Prisma gesetzt, welches die beiden Spaltbilder in zwei parallele Spectra verwandelt. Auf der Mattscheibe befindet sich ein Diaphragma, welches einzelne Theile der Spectren herauszuschneiden gestattet. Man stellt bei diesem Instrument Gleichheit der Helligkeit in den verschiedenen Spectralregionen her, indem man die Abstände der beiden Lichtquellen variirt. Das Instrument scheint nie wirklich verwandt worden zu sein.

15. Das erste recht vollkommene Spectrophotometer verdankt man Vierordt, der es auch in der verschiedensten Weise practisch verwerthet hat und als der Vater der quantitativen Spectralanalyse durch Absorption anzusehen ist.

1) F. F. Martens, Ein Kolorimeter als Zusatzapparat für Spectroscope mit Wellenlängenscala. Physik. Zs. **1**. p. 182—183 (1900).

2) G. Govi, Note sur un photomètre analyseur. C. R. **50**. p. 156—158 (1860); siehe auch die unberechtigte Prioritätsreclamation gegen Vierordt: C. R. **85**. p. 1046—1049, 1100—1103 (1877).

Anfangs benutzte Vierordt[1]) eine von Fraunhofer[2]) stammende Methode, welche indessen sehr unvollkommen ist. Sie beruht darauf, dass, wenn man zu farbigem Lichte weisses mischt, bei immer gesteigerter Intensität des letzteren endlich der Eindruck der Farbe verschwindet. Wenn man für jede Spectralregion die dazu nöthige Intensität des weissen Lichtes bestimmt, so erhält man damit ein Maass für die Intensitäten der Spectralregionen. Fraunhofer hat auf diese Weise die Intensitätsvertheilung im Sonnenspectrum gemessen; nach ihm, und sogar lange nach Vierordt, hat Draper[3]) dasselbe schlechte Verfahren benutzt. Vierordt nimmt ein gewöhnliches Spectroscop mit Vergleichsscala[4]), wie es von Kirchhoff und Bunsen für die chemische Analyse eingeführt war. Die Scala wird entfernt und durch einen micrometrisch zu verbreiternden Spalt ersetzt, zugleich das Scalenrohr drehbar gemacht. Bringt man vor den Collimatorspalt die zu untersuchende Lichtquelle, vor den Vergleichsspalt, wie ich der Kürze wegen sagen will, eine constante Lichtquelle — Vierordt benutzt eine Petroleumlampe —, so kann man durch Drehung des Vergleichsrohres das weisse Spaltbild, welches ja durch Reflexion an der vorderen Prismenfläche in das Ocular gelangt, mit jeder Region des zu untersuchenden Spectrums zur Coincidenz bringen. Durch Veränderung der Spaltweiten, vorgesetzte Rauchgläser u. s. w. kann man dann die Intensitäten so ändern, dass der Eindruck der Farbe verschwindet.

Sehr bald aber geht Vierordt[5]) zu einer ganz anderen Construction über. Der Spalt des Collimators wird in der Mitte senkrecht zu seiner Längsrichtung durchschnitten, so dass wir zwei aneinander grenzende Spalte direct übereinander haben. Jeder von ihnen kann beliebig micrometrisch verengert werden. Beleuchtet man nun die beiden Spalte durch zwei Lichtquellen, etwa mit Hülfe zweier vor ihnen angebrachter Vergleichsprismen, so erhält man im Ocular zwei sich berührende übereinander liegende Spectra. Die Intensität eines jeden kann man beliebig ändern durch die Spaltbreite, wobei Vierordt zunächst annimmt, die Intensität sei der Spaltbreite direct proportional. Im

1) Karl Vierordt, Beschreibung einer photometrischen Methode zur Messung und Vergleichung des farbigen Lichtes. Pogg. Ann. **137**. p. 200—222 (1869). Die Messung der Lichtabsorption durchsichtiger Medien mittelst des Spectralapparates. Pogg. Ann. **140**. p. 172—175 (1870); Auch Ber. Chem. Ges. **4**. p. 327—329, 457, 519 (1871); die Anwendung des Spectralapparates zur Messung und Vergleichung des farbigen Lichtes. Tübingen bei H. Laupp 1871. 8°, 100 pp.

2) J. Fraunhofer, Denkschr. d. Akad. zu München. **5**. p. 193—226 (1817), Gilberts Ann. **56**. p. 264—313 (1817) siehe p. 297.

3) J. W. Draper, On a new form of spectrometer, and on the distribution of the intensity of light in the spectrum. Amer. J. (3) **18**. p. 30—34 (1879), Phil. Mag. (5) **8**. p. 75—80 (1879).

4) Siehe dies Werk. Bd. I. p. 492.

5) K. Vierordt, Die Anwendung des Spectralapparates zur Photometrie der Absorptionsspectren und zur quantitativen chemischen Analyse. Tübingen bei H. Laupp 1873. 4°, 169 pp. — Die quantitative Spectralanalyse in ihrer Anwendung auf Physiologie, Physik, Chemie und Technologie. Tübingen bei H. Laupp 1876. 4°, 125 pp. Auch Pogg. Ann. **151**. 119—124 (1874), Liebigs Ann. d. Chem. u. Pharm. **177**. p. 31—45 (1875).

Ocular ist an Stelle des Fadenkreuzes eine Ocularblende angebracht, welche gestattet, jede beliebige Spectralregion herauszublenden, so dass man von den Nachbartheilen nicht gestört wird. Hat man zwei verschieden helle Lichtquellen, und sind beide Spaltbreiten identisch, etwa auf 100, eingestellt, so wird irgend eine Spectralregion in den beiden Spectren verschieden hell erscheinen. Man verengert dann den zur helleren Lichtquelle gehörenden Spalt, bis gleiche Helligkeit erzielt ist. Muss dazu der Spalt etwa auf 75 gestellt werden, so verhalten sich die Intensitäten wie 3 : 4.

Bei solcher Messung ist Constanz der Lichtquellen vorausgesetzt; aber diese schwer zu erfüllende Bedingung fällt fort, wenn es sich um die uns interessirende Anwendung des Apparates zur Messung der Absorption handelt. Dann setzt man nur eine Lichtquelle vor beide Spalte, verdeckt den unteren Spalt mit der absorbirenden Substanz, welche die Form einer parallel begrenzten Platte hat, wenn es sich um feste Körper handelt. So erhält man zwei Spectra übereinander, von denen das eine von frei durch den Apparat gegangenem Licht stammt, das zweite von Licht, welches durch die Platte geschwächt worden ist. Indem man den freien Spalt verengert und Gleichheit der Helligkeit herstellt, misst man den Lichtverlust, der bei Durchgang durch die Platte und durch Reflexion an ihr eingetreten ist. Man ist dabei offenbar ganz unabhängig von allen Schwankungen der Lichtquelle, da beide Spectra in genau dem gleichen Grade davon betroffen werden.

Handelt es sich um absorbirende Flüssigkeiten, so muss man dieselben in parallelepipedische Glaströge füllen. Dabei addirt sich zur Absorption der Flüssigkeit die der Glaswände· Man umgeht den Unterschied, indem man den Glastrog so hoch nimmt, dass er beide Spalte deckt, die Flüssigkeit aber nur so weit einfüllt, dass durch sie der untere Spalt verdeckt wird.

16. Zu dieser principiell so ausserordentlich einfachen und bequemen Messmethode ist noch Einiges zu bemerken. Zunächst ist selbstverständlich dass man bei der Intensitätsdifferenz nicht nur die Absorption misst, sondern auch den Verlust durch Reflexion. Bei Vorhalten einer Platte tritt Reflexionsverlust an der ersten und an der zweiten Fläche ein, eventuell kann man auch die weiteren Reflexionen berücksichtigen. Es ist schon (§ 6) angegeben, dass man aus dem Brechungsexponent die reflectirte Menge berechnen kann.

Benutzen wir eine Flüssigkeit in einem Trog mit planparallelen Wänden, der zur Hälfte gefüllt ist, so ist die Absorption in den Glaswänden für beide Lichtbündel die gleiche, nicht aber der Verlust durch Reflexion. Es sind hier vier solche Reflexionen vorhanden; in dem ungefüllten Trog finden sie alle zwischen Luft und Glas statt, in der mit Flüssigkeit gefüllten Hälfte dagegen nur zwei zwischen Glas und Luft, die beiden mittleren zwischen Glas und Flüssigkeit. Da in diesem Falle der Unterschied der Brechungsexponenten wesentlich kleiner ist, ist auch die Reflexion geringer. So kommt das paradoxe Resultat zu Stande, dass, wenn man in den Trog eine schwach absorbirende Flüssigkeit füllt, z. B. Wasser, die Intensität zunimmt, weil die Abnahme des Reflexions-

verlustes grösser ist als die Absorption[1]). — Aus demselben Grunde ergiebt sich auch, worauf schon Bunsen und Roscoe[2]) aufmerksam machten, dass die Lichtschwächung, welche bei dem Durchgang durch eine Reihe von absorbirenden Schichten eintritt, von der Reihenfolge dieser Schichten abhängt.

17. Wichtiger für die Vierordtsche Methode ist Folgendes: wenn wir die Breite des Spaltes etwa vergrössern, so wird dadurch nicht nur die Helligkeit geändert, sondern auch der Farbenton ändert sich. Das Spectrum besteht ja aus den nebeneinander gelagerten Bildern des Spaltes in den verschiedenen Spectralfarben; sobald wir den Spalt verbreitern, verbreitern wir jedes Bild, diese fallen mehr und mehr übereinander, und daher mischen sich entweder Farben von grösserer oder von kleinerer Wellenlänge zu den vorhandenen hinzu, je nachdem wir die Spaltbacke öffnen, welche nach der Seite der Prismenbasis zu liegt, oder die andere. Durch die Aenderung des Farbentones wird aber die Empfindlichkeit des Auges für die Schätzung gleicher Helligkeit wesentlich herabgesetzt. Dazu kommt noch ein zweiter Fehler: die Helligkeit des Spaltbildes würde proportional der Breite nur in dem Falle sein, dass die bei der Verbreiterung hinzukommenden Farben im Spectrum genau dieselbe Helligkeit hätten, wie die vorhandene Farbe. Das ist aber bekanntlich in keinem continuirlichen Spectrum der Fall, sondern die Intensität wächst von Ultraroth aus, erreicht ein Maximum und nimmt dann wieder ab. Je steiler die Intensitätscurve an der beobachteten Stelle des Spectrums verläuft, desto grössere Fehler wird man begehen, weil durch Verbreiterung des Spaltes, je nachdem für das hinzukommende Stück des Spectrums die Energie ab- oder zunimmt, die Intensität schwächer oder stärker wächst, als die Spaltbreite. Nur an der Stelle, wo das Spectrum maximale Helligkeit besitzt, verschwindet der Fehler.

Den ersten dieser Einflüsse hat Vierordt selbst schon bemerkt, und er giebt daher die Regel, dass die Differenz der Spaltweiten nicht zu gross sein dürfe; hat man sehr verschieden starke Lichtquellen zu vergleichen, so schwäche man erst die stärkere in bekanntem Maasse durch Einschieben von Rauchglasplatten, bis die Intensitäten nahe gleich sind, und wende dann erst die Verengerung des Spaltes an. Man muss eine ganze Anzahl verschieden dicker Rauchgläser zur Verfügung haben, welche vorher geaicht, d. h. auf ihre Absorption für verschiedene Wellenlängen untersucht sind. Jedes darf aber nur durch geringe Spaltverengerung gemessen werden; daher muss man mit einem ganz dünnen Glase anfangen, welches man mit der ungeschwächten Lichtquelle vergleicht. Mit diesem Glase vergleicht man ein etwas dickeres, mit diesem ein drittes u. s. w., wobei sich dann freilich die Fehler häufen.

Auf diesen Mangel der Vierordtschen Messmethode haben ausser dem

1) Nach Krüss wird durch Reflexionsverlust an einem leeren Glastrog die Intensität auf 0.857 geschwächt, an einem mit Wasser gefüllten auf 0.916. G. und H. Krüss, Kolorimetrie und quantitative Spectralanalyse. Hamburg bei Voss, 1891. p. 236.

2) R. Bunsen und H. Roscoe, Pogg. Ann. 101. p, 235—263 (1857).

Erfinder selbst auch Glan[1]) und Hüfner[2]) hingewiesen. Darauf hat zuerst Dietrich[3]) die Verhältnisse genauer untersucht, Vierordt[4]) sie experimentell geprüft. Er hat sich dazu einen Apparat bauen lassen, an welchem alle vier Spaltbacken einzeln micrometrisch verstellbar waren, und hat die Verbreiterung bald nur mit der rechten, bald nur mit der linken Spaltbacke vorgenommen, andererseits an beiden Spaltbacken die Hälfte der ganzen Verbreiterung. Dabei findet er, dass, wenn man das Mittel aus den entgegengesetzten Verbreiterungen nimmt, man dasselbe Resultat, wie bei der symmetrischen Verbreiterung erhält; die Fehler liegen natürlich nach entgegengesetzten Seiten. Bei einseitiger Verbreiterung können die Absorptionsconstanten im Roth bis 5 % falsch werden, während die Fehler zwischen D und E weit unter 1 % bleiben. Practisch seien sie also fast stets zu vernachlässigen[5]).

Der Spalt mit einseitiger Verbreiterung ist in Folge dieser Erörterungen ganz verlassen worden; namentlich Krüss[6]) hat sich durch Construction seines Doppelspaltes mit symmetrischer Verbreiterung, wobei beide Spaltbacken durch eine Micrometerschraube gleichviel nach entgegengesetzten Seiten verschoben werden, um die Vervollkommnung des Instrumentes verdient gemacht. In neuerer Zeit hat Murphy[7]) den Einfluss der Spaltverbreiterung untersucht, indem er mit dem Lummer-Brodhunschen Spectralphotometer misst, welche Spaltänderung einer bestimmten Schwächung des einfallenden Lichtes durch einen rotirenden Sector im Vergleichsspectrum entspricht. Er findet, im Blau, Grün und Gelb könne bei Verengerung des Spaltes auf die Hälfte der Fehler 2—3 % betragen, im Roth bis auf 10 % steigen, wobei die beiden Abweichungen nach entgegengesetzten Seiten hin liegen. Eine einfache Ueberlegung zeigt in der That, dass auch bei symmetrischer Spaltöffnung der Fehler nur in dem Falle ganz beseitigt würde, wenn in der benutzten Lichtquelle die Intensität nach der einen Seite ganz in demselben Verhältnisse abnehmen würde, wie nach der anderen Seite zunehmen, oder anders ausgedrückt, wenn die Intensitätscurve an der beobachteten Stelle gradlinig wäre. Das ist aber nur in der Nähe des Intensitätsmaximums und noch an zwei anderen Stellen angenähert der Fall. Wo diese Punkte liegen, das hängt ab von der Natur der Lichtquelle und von der Dispersion des benutzten dispergirenden Körpers.

1) P. Glan, Ueber ein neues Photometer. Wiedem. Ann. **1.** p. 351—360 (1877), siehe p. 352

2) C. G. Hüfner, Ueber quantitative Spectralanalyse und ein neues Spectrophotometer. J. f. pract. Chem. (2) **16.** p. 629—636 (1877).

3) W. Dietrich, Die Anwendung des Vierordtschen Doppelspaltes in der Spectralanalyse. Stuttgart bei Wittwer 1881. 71 pp.

4) K. Vierordt, Zur quantitativen Spectralanalyse. Wiedem. Ann. **3.** p. 357—376 (1878).

5) Siehe auch G. Krüss, Zur quantitativen Spectralanalyse. Ber. Chem. Ges. **18.** p. 983—986 (1885).

6) H. Krüss, Spectralspalt mit symmetrischer Bewegung der Schneiden. Rep. f. phys. Tech. **18.** p. 217—228 (1882). Andere Constructionen schlagen Leiss und Wadsworth vor Siehe Bd. I. p. 536 u. ff.

7) D. Murphy, Spectral photometric studies. Astrophys. J. **6.** p. 1—21 (1897).

Ganz ähnliche Ueberlegungen und Messungen stellt Capps[1]) an, der mit einem Photometer von Brace arbeitet. Er giebt Fehlercurven für ein Flintglas- und ein Crownglasprisma. Die Fehler werden natürlich desto grösser, je weiter der Spalt ist, weil dann das zur Wirkung kommende Stück des Spectrums desto weniger eine gradlinige Intensitätscurve besitzt. Ebenso ist verständlich, dass der Fehler desto kleiner wird, je grössere Dispersion man benutzt.

18. Noch eine Verbesserung hat die Messung erfahren, welche einige Worte verdient, da sie sich nicht nur auf das Vierordtsche Verfahren beschränkt: das Auge ist für kleine Intensitätsunterschiede sehr empfindlich, wenn die beiden zu vergleichenden Flächen scharf an einander grenzen; es verschwindet dann bei völlig gleicher Intensität die Trennungslinie. Sobald zwischen den beiden Flächen ein wenn auch kleiner dunkler Zwischenraum vorhanden ist, nimmt die Genauigkeit erheblich ab.

Bei der Messung der Absorption von Flüssigkeiten entsteht nun nach dem oben beschriebenen Verfahren von Vierordt eine dunkle Trennungslinie zwischen den beiden Spectren. In der Zelle erhebt sich an den Wänden capillar etwas Flüssigkeit, welche das Licht ablenkt und daher einen ihrer Höhe entsprechenden dunkleren Streifen zwischen den beiden Spectren erzeugt. Dieser Uebelstand ist beseitigt worden durch die Einführung des sog. Schulzschen Körpers[2]): er besteht aus einem Glaswürfel, der fast die gleiche Länge hat, wie das Absorptionsgefäss, die halbe Höhe. Man legt ihn in die Zelle und füllt nun die Flüssigkeit ein. Beträgt der Weg des Strahles in der Zelle etwa 11 mm, hat der Würfel eine Länge von 10 mm, so geht das Licht unten durch 1 mm Flüssigkeit und den Würfel, oben durch 11 mm Flüssigkeit. Kann man die Absorption im Würfel vernachlässigen, was für die meisten Spectralregionen mit Ausnahme des Violett unbedenklich geschehen kann, so entspricht der Intensitätsunterschied einer Absorption durch 10 mm. Der Würfel muss natürlich genau horizontal so gestellt werden, dass seine genau ebene Oberfläche sich als scharfe Linie auf die Berührungsstelle der beiden Spalte projicirt. Freilich ist es nicht ganz leicht, diese Justirung exact zu erreichen. Daher schlägt Schottländer[3]) vor, das Objectiv des Collimators horizontal zu zerschneiden, und die beiden Hälften so zu justiren, dass sie zwei scharf an einander grenzende Bilder der beiden Spalte liefern. Die absorbirenden Substanzen werden dann zwischen Objectiv und Prisma gesetzt. Eingebürgert hat sich dieser Vorschlag nicht, weil dadurch das Instrument für seinen Ge-

1) E. V. Capps, Calibration of the slit in spectral photometric measurement. Astrophys. J. 11. p. 25—35 (1900).

2) Vorher hatte Schulz eine andere ungenügende Vorrichtung verwandt. Arch. f. ges. Physiol. 28. p. 197—199 (1882).

3) P. Schottländer, Vorschlag zur Abänderung des Spectroscops zur Bestimmung der Extinctionscoefficienten absorbirender Körper nach Vierordts Methode. Zs. f. Instrkde. 9. p. 98—101 (1889).

brauch als gewöhnliches Spectrometer geschädigt würde. — Später haben H. und G. Krüss[1]) noch zu dem Schulzschen Würfel eine von Hüfner[2]) erfundene Vorrichtung, den sog. Hüfnerschen Glaskörper, zu Hülfe genommen, um möglichst scharfe Trennungslinien zu erhalten. Die Gestalt und Benutzung dieses Körpers wird zur Genüge aus der Fig. 1 hervorgehen: A und B sind die beiden Strahlenbündel, welche durch die Absorptionszelle C mit Schulzschem Körper D gehen, dann durch Brechung in dem Glaskörper E zur Berührung gebracht werden und so auf die Spaltplatte F auffallen.

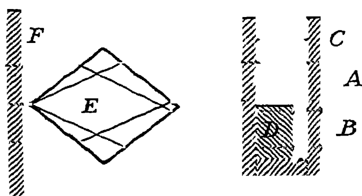


Fig. 1.

Vierordt hatte als erster einen Apparat für Spectralphotometrie construirt und die Messmethoden in allem Detail ausgearbeitet. Wenn ihm auch viele in der Construction von anderen Apparaten gefolgt sind, so ist doch seiner in Bezug auf Einfachheit und namentlich durch die grosse Lichtstärke unübertroffen geblieben.

19. Die meisten der später erfundenen Messmethoden beruhen auf Anwendung von polarisirtem Licht. Bernard[3]) hat wohl zuerst ein Photometer der Art construirt. Dann hat Trannin[4]) einen, wie mir scheint, sehr unzweckmässigen Apparat beschrieben, der sonst auch nie in Gebrauch gekommen ist: Der Spalt eines Spectralapparates wird mittelst zweier Reflexionsprismen von den beiden Lichtquellen erleuchtet, so dass man zwei übereinander liegende Spectra erhält. Zwischen Collimatorlinse und Prisma wird dann ein Foucaultsches Prisma, eine Quarzplatte, die parallel der Axe geschnitten ist, und ein Prisma von Wollaston aufgestellt. Das erste polarisirt das Licht, der Quarz spaltet es in zwei zu einander senkrecht polarisirte Componenten mit Gangunterschied, das dritte endlich erzeugt zwei über einander liegende Bilder des Spaltes, welche senkrecht zu einander polarisirt sind, und deren jedes, da es aus zwei Bündeln mit Gangunterschied entstanden ist, von Interferenzbanden durchzogen ist. Da aber die beiden Bilder einen Gangunterschied von einer halben Wellenlänge haben, so liegen die dunkeln Streifen des einen Bildes gerade unter den hellen des anderen und umgekehrt. Jedes der Bilder enthält das Spectrum der unteren und der oberen Spalthälfte; ist das Wollastonsche Prisma so dick, dass beide Bilder gerade völlig getrennt sind, so stossen in der Mitte Bilder der oberen und der unteren Spalthälfte zusammen, in welchen aber, wie besprochen, die Interferenzstreifen verschieden liegen. Nun

1) G. Krüss und H. Krüss, Beiträge zur quantitativen Spectralanalyse. Zs. f. anorgan. Chem. 1. p. 104—125 (1892).

2) G. Hüfner, Ueber ein neues Spectrophotometer. Zs. physical. Chem. 3. p. 562—571 (1889).

3) F. Bernard, Ann. chim. et phys. (3) 35. p. 385—438 (1852).

4) H. Trannin, Mesures photométriques dans les différentes régions du spectre. J. de phys. 5. p. 297—304 (1876).

nimmt aber Trannin die Dicke geringer, so dass die beiden Spectren zum Theil auf einander fallen. Sind sie beide genau gleich hell, so compensiren sich die dunklen Streifen des einen gegen die hellen des anderen, die Interferenzen verschwinden; sind sie verschieden hell, so bleiben die Interferenzen des stärkeren übrig. Gleiche Lichtstärke wird also durch das Verschwinden der Interferenzen erkannt.[1]) Um bei ungleichen Lichtquellen das zu erreichen und eine Messung auszuführen, wird entwender ihr Abstand von dem Spalt verändert, oder es wird hinter das Wollastonsche Prisma noch ein Nicol gesetzt, durch dessen Drehung das eine Bild geschwächt, das andere gestärkt wird. Wie man sieht, arbeitet diese Vorrichtung mit ungeheuren Lichtverlusten, sie ist also höchst ungünstig.

20. Im Jahre 1877 werden zwei neue Spectrophotometer beschrieben, von Glan und von Hüfner; beide haben sich in der Praxis eingebürgert und werden noch heute gebraucht.

Das Glansche Photometer[2]) ist folgendermaassen eingerichtet: die Mitte des Spaltes ist durch einen Messingstreifen gedeckt, der etwa ein Drittel des ganzen Spaltes abblendet. Auf die Collimatorlinse folgt ein Wollastonsches Doppelprisma (W in der Fig. 2), dessen brechende Kanten horizontal liegen. Es besteht aus zwei entgegengesetzt gestellten und verkitteten Kalkspathprismen, in deren erstem die Axe senkrecht, in deren zweitem sie parallel zur brechenden Kante steht. Der das erste Prisma durchlaufende ordinäre Strahl wird also im zweiten Prisma zum extraordinären und umgekehrt, es wird daher der eine Strahl etwas nach oben, der andere nach unten abgelenkt, man erhält zwei über einander liegende Bilder des Spaltes, welche senkrecht zu einander polarisirtes Licht enthalten. Jedes Bild besteht aus den drei Theilen a, b, c, welche dem oberen beleuchteten Drittel des Spaltes, dem abgeblendeten Drittel, und dem unteren von der zweiten Lichtquelle beleuchteten Drittel des Spaltes entsprechen. Ist die Dicke des Wollastonschen Prismas passend zur Länge der Theile a, b, c gewählt, so kann man bewirken, dass die beiden Bilder so gegen einander liegen, wie es Fig. 3 zeigt, wo nur die beiden Bilder der Deutlichkeit halber neben einander gezeichnet sind, während sie in Wahrheit auf einander fallen. Im Ocular wird nun a und c′ abgeblendet, man behält nur über einander liegend c und a′, also zwei Bilder, welche von der oberen und unteren Spalthälfte herrühren und senkrecht zu einander polarisirt sind. Setzt man dahinter ein Nicolsches Prisma

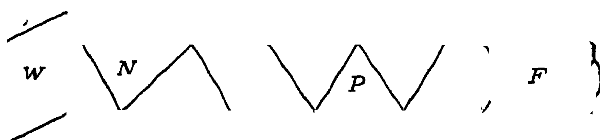


Fig. 2.

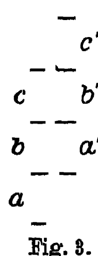


Fig. 3.

1) Auf demselben Princip beruht ein Photometer für das Ultraviolett von Nutting (Physic. Rev. 16. p. 129—139 (1903)).

2) H. Glan, Ueber ein neues Photometer. Wiedem. Ann. 1. p. 351—360 (1877).

N, so wird, wenn dessen Hauptschnitt 45° mit der brechenden Kante des Wollastonschen Prisma bildet, von jedem Bilde nur die Hälfte durchgelassen. Dreht man das Nicol, so wird das eine Bild nach dem bekannten Gesetze geschwächt, das andere gestärkt. Es folgt nun ein Prisma à vision directe P, welches die Bilder a′ und c zu Spectren ausbreitet, und ein Fernrohr F. In neuerer Zeit hat man die Theile W und N meist an einem gewöhnlichen, nicht gradsichtigen Spectroscop angebracht.

Die Abblendung des mittleren Drittels des Spaltes ist von Glan eingeführt worden, um die Trennungslinie zum Verschwinden zu bringen, welche bei Untersuchung der Absorption von Flüssigkeiten in Folge der capillar an den Trogrändern emporgezogenen Flüssigkeit auftritt (§ 18). Aber leider ist dieses Ziel nur mangelhaft erreicht: die Trennung der beiden Bilder durch das Wollastonsche Prisma hängt von der Wellenlänge ab, so dass im Spectrum nur an einer Stelle die Bilder sich grade berühren können, während sie sich für kleinere λ trennen, für grössere auf einander fallen. Glan hat diesen Umstand völlig erkannt und besprochen; er wird nach ihm beseitigt, indem man für verschiedene Theile des Spectrums die Entfernung des Spaltes von der Collimatorlinse verändert. Man kann dadurch freilich in jeder Region des Spectrums die beiden Bilder zur Berührung bringen, allein man hat dann im Prisma nicht mehr paralleles Licht und in Folge davon muss man auch das Fernrohr anders einstellen. Ein weiterer Uebelstand ist, dass die Bilder grade an den Rändern unscharf sind; auch dies bespricht schon Glan. Immerhin ist die Anwendung des Instrumentes nicht sehr bequem, und es sind mancherlei Fehlerquellen mit der Einstellung für jede einzelne Region verbunden.[1]) — Gouy[2]) will diese Fehlerquellen umgehen, indem er den abblendenden Messingstreif keilförmig und verschiebbar macht.

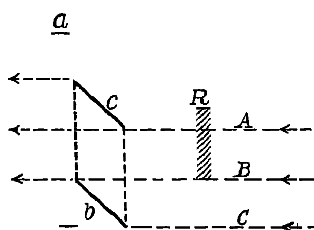


Fig. 4.

Das Glansche Photometer ist später von H. C. Vogel[3]) verbessert worden.

21. Das Hüfnersche Spectrophotometer ist einfacher, als das Glansche; bei ihm wird nur das Licht der einen Lichtquelle polarisirt. Das geschieht bei der ersten Construction[4]) durch zweimalige Reflexion an Spiegeln unter dem Polarisationswinkel. Die Fig. 4 stellt diese Vorrichtung rein schematisch dar: a bedeutet die Spaltplatte, an welcher unten und oben die Spiegel b und c befestigt sind. c ist so angebracht,

1) Eine Reihe der Uebelstände bespricht z. B. C. Pulfrich, Wiedem. Ann. **14**. p. 177—218 (1881).

2) A. Gouy, Recherches photométriques sur les flammes colorées. Ann. chim. et phys. (5) **18**. p. 5—101 (1879).

3) H. C. Vogel, Berl. Ber. 1877. p. 104—142.

4) G. Hüfner, Ueber quantitative Spectralanalyse und ein neues Spectrophotometer. J. f. pract. Chem. (2) **16**. p. 290—313 (1877). — Verbesserungen siehe Carl's Rep. **15**. p. 116—118 (1879), Zs. f. physiol. Chem. **4**. p. 10—13; Pflüger's Arch. **36**. p. 13—17.

dass dadurch die obere Spalthälfte gegen das direct einfallende Licht geschützt ist. Von dem einfallenden Lichte ABC gelangt die untere Hälfte BC nach zweimaliger Reflexion, daher vollständig polarisirt, in die obere Spalthälfte, während die Strahlen AB direct in die untere Spalthälfte eintreten. Sind beide Lichtbündel ursprünglich gleich hell, weil sie von derselben Lichtquelle stammen, so ist BC nun erheblich geschwächt; um diesen Verlust compensiren zu können, wird in den Gang des Bündels AB ein Rauchglaskeil R eingeschaltet, der sich verschieben lässt, und für jede Spectralregion so einzustellen ist, dass die beiden Spectra ohne absorbirende Substanz gleich hell erscheinen. Setzt man nun in den Gang der Strahlen eine absorbirende Substanz, z. B. eine Absorptionszelle mit Schulzschem Würfel, so wird das eine Bündel geschwächt, — in diesem Fall das untere BC. Zur Messung müssen sie wieder auf gleiche Helligkeit gebracht werden; das geschieht dadurch, dass im Fernrohr des Spectralapparates hinter dem Objectiv ein drehbares Nicolsches Prisma eingeschaltet ist, welches von AB immer die Hälfte durchlässt, von BC aber einen variablen Bruchtheil.

Das Instrument hatte in dieser Form den Fehler, dass die Trennung der beiden Lichtbündel durch die untere Kante des Spiegels c erfolgte; da sie nicht in der Ebene des Spaltes liegt, konnte die Trennungslinie der beiden Spectra nicht scharf sein. Daher verbessert Hüfner[1]) sein Instrument durch Einführung des Hüfnerschen Glaskörpers, und erzeugt jetzt die Polarisation des Bündel BC durch ein Nicolsches Prisma, welches etwa vor die untere Hälfte des Glaskörpers E, Fig. 1, gebracht wird.

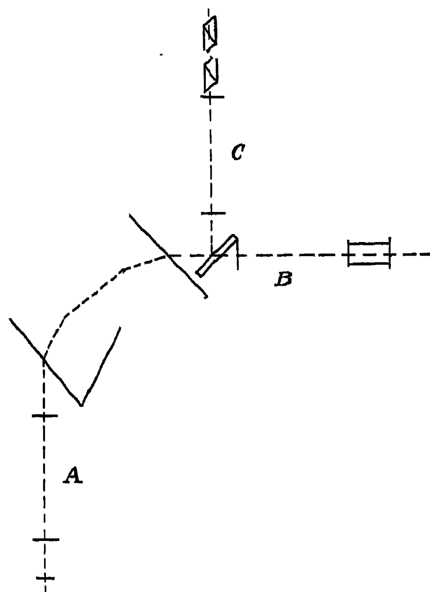


Fig. 5.

22. Gouy[2]) benutzt dasselbe Princip, wie Hüfner; sein Spectrophotometer, mit dem er wichtige spectroscopische Untersuchungen ausgeführt hat, ist in Fig. 5 skizzirt: es ist ein gewöhnliches Spectrometer mit Thollonschem Prismenpaar[3]), A ist das Fernrohr, B der Collimator. Es wird in ein Photometer umgewandelt durch Hinzufügung eines zweiten Collimators C, der unter rechtem Winkel gegen B gestellt ist. Vor dem Objectiv von B ist eine Glasplatte angebracht, welche die obere Hälfte von B verdeckt und das von C kommende Licht in die

1) G. Hüfner, Ueber ein neues Spectrophotometer. Zs. f. physic. Chem. **3**. p. 562—571 (1889).

2) A. Gouy, Recherches photométriques sur les flammes colorées. Ann. chim. et phys. (5) **18**. p. 5—101 (1879).

3) Siehe Bd. I. p. 379.

Prismen reflectirt, so dass man zwei Spectren von den vor B und C stehenden Lichtquellen über einander erhält. Bei C sind zwei Nicolsche Prismen, eins vor, eins hinter dem Spalt angebracht; das eine dient dazu, das einfallende Licht zu polarisiren, das andere dazu, es in messbarer Weise zu schwächen.

Ein Photometer von Glazebrook[1]) ist in Fig. 6 angedeutet: es besteht aus einem länglichen Kasten, welcher bei A und B Spalte, dahinter die beiden Collimatorlinsen C und D besitzt; durch eine C halb verdeckende Glasplatte G wird das von B kommende Licht parallel dem von A kommenden gemacht. Beide Bündel gehen nun durch den gradsichtigen Prismensatz E, und die Spectra werden durch das aus dem Objectiv F und dem Ocular O bestehende Fernrohr betrachtet. Vor den Spalten befinden sich Nicolsche Prismen H und I, deren Hauptschnitte senkrecht zu einander stehen, so dass die beiden gesehenen Spectren senkrecht zu einander polarisirt sind. Vor dem Ocular ist endlich noch ein Nicol K eingeschaltet, durch dessen Drehung die Helligkeit der beiden Spectren in messbarer Weise verändert und gleich gemacht werden kann.

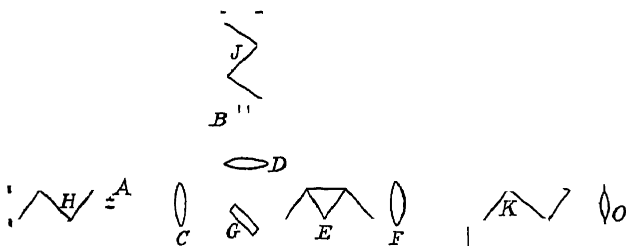
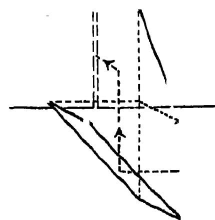


Fig. 6.


Fig. 7.

Die absorbirenden Substanzen können irgendwo in den Gang des einen Strahlenbündels eingeschaltet werden, z. B. zwischen C und der Glasplatte.

Im gleichen Jahre beschreibt Crova[2]) ein Photometer: es ist ein Spectroscop à vision directe, bei welchem der photometrische Theil ausserhalb des Instrumentes angebracht ist. Die untere Hälfte des Spaltes ist von einem Doppelprisma verdeckt, welches durch zweimalige totale Reflexion von der Seite horizontal kommendes Licht in die Spalthälfte gelangen lässt. In Fig. 7 ist die Spaltplatte und der Spalt skizzirt und das davor angebrachte Doppelprisma; auch ist der Gang eines mittleren Strahles bis zum Spalte angedeutet. Vor diesem Glaskörper sind in den Gang der Strahlen zwei Nicolsche Prismen eingeschaltet, von denen das eine fest steht, das andere an einem Theilkreis drehbar ist. Man kann damit das Licht der einen Lichtquelle, der stärkeren, beliebig abschwächen, während die andere Lichtquelle direct vor die obere freie Spalthälfte gesetzt wird.

1) R. F. Glazebrook, On a spectrophotometer. Cambridge Proc. **4**. p. 304—308 (1883.)
2) A. Crova, Description d'un spectrophotomètre. Ann. chim. et phys. (5) **29**. p. 556—573 (1883).

23. Endlich wandelt Wild[1]) sein Photometer für weisses Licht in demselben Jahre durch Einschieben eines gradsichtigen Prismenkörpers in ein Spectralphotometer um. Vor dem Spalt sind vier total reflectirende Prismen A (Fig. 8) angebracht, welche bewirken, dass zwei neben einander aufgestellte Lichtquellen je eine Spalthälfte beleuchten. Auf die Collimatorlinse C folgt ein Polarisator P, welcher von jedem Bündel nur die eine Hälfte durchlässt. Die beiden Bündel fallen senkrecht auf die Fläche eines Kalkspathrhomboeders, welches jedes Bündel in zwei senkrecht zu einander polarisirte Theile spaltet. Die ordinären Strahlen gehen senkrecht durch, die extraordinären werden abgelenkt. Durch passende Dicke des Rhomboeders kann man bewirken, dass in der Mitte die ordinären Strahlen der einen Lichtquelle sich grade mit den extraordinären der anderen decken. Nur diese Strahlen werden weiter benutzt, die anderen abgeblendet. Sind die beiden Bündel genau gleich stark, so geben sie zusammen natürliches Licht; sind sie nicht gleich stark, so kann man durch Drehen des Polarisators das eine schwächen, das andere stärken, und so immer erreichen, dass in der Mitte natürliches Licht vorhanden ist.

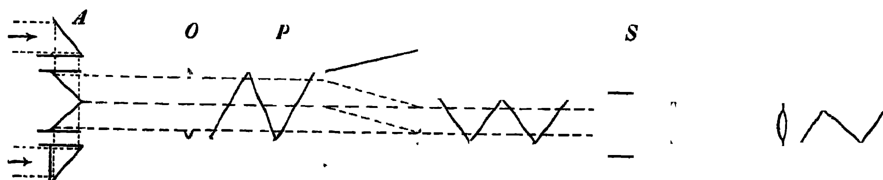


Fig. 8.

Die dazu nöthige Drehung des Polarisators giebt dann das ursprüngliche Verhältniss der Intensitäten an. Dass das Licht natürliches ist, wird dadurch erkannt, dass im Instrument ein gradsichtiges Prisma, dann eine sogenannte Savartsche Platte folgt; sie besteht bekanntlich aus zwei Kalkspatplatten, deren Flächen 45° mit der optischen Axe bilden und deren Hauptschnitte gekreuzt sind. Eine solche Platte zeigt durch ein Nicol betrachtet Interferenzlinien, wenn sie von polarisirtem Lichte beleuchtet ist, keine Interferenzen, wenn natürliches Licht auffällt. Es folgt im Photometer weiter ein kleines auf die Platte S eingestelltes Fernrohr und endlich ein Nicolsches Prisma. Man sieht in diesem Instrument also nur ein Spectrum, im Allgemeinen von den Interferenzstreifen durchzogen; man kann aber in jeder Spectralregion durch Drehung von P die Streifen zum Verschwinden bringen und dadurch die Messung ausführen.

Das Auge soll für das Verschwinden solcher Streifen erheblich empfindlicher sein, als für gleiche Helligkeit zweier benachbarter Flächen. Das mag richtig sein für ein ausgeruhtes Auge; die Einstellung auf Streifen ermüdet aber wesentlich mehr[2]), und so bezweifle ich, ob bei längeren Messungsreihen die Methode wirklich überlegen ist.

1) H. Wild, Ueber die Umwandlung meines Photometers in ein Spectrophotometer. Bull. Acad. St. Pétersb. **11.** p. 751—754 (1883); Wiedem. Ann. **20.** p. 452—468 (1883).

2) Siehe das gleiche Urtheil von A. Crova, Ann. chim. et phys. (5) **29.** p. 557 (1883).

24. Lummer und Brodhun[1]) verwenden ihren vortrefflichen photometrischen Würfel[2]) zur Construction eines Spectrophotometers. Dessen Einrichtung lässt sich am kürzesten beschreiben durch Hinweis auf das Instrument von Gouy; die dort benutzte reflectirende Glasplatte vor dem gewöhnlichen Collimator ist durch den Würfel ersetzt. Bekanntlich besteht der Würfel aus zwei rechtwinkligen Prismen, die mit den Hypotenusenflächen zusammengekittet sind, nachdem auf der einen der Flächen einzelne Theile matt gemacht oder versilbert sind. Stellt man nun die beiden Lichtquellen, in unserem Falle also die beiden Collimatoren, so auf, dass die Strahlen auf zwei benachbarte Flächen der Würfel fallen, so geht das Licht der einen Quelle durch die durchsichtig gebliebenen Theile der Hypotenusenflächen grade durch, während die Strahlen der zweiten Quelle von den versilberten Stellen in derselben Richtung reflectirt werden. Man erhält so Lichtbündel, welche sich in ungemein scharfen Grenzen berühren; diese verschwinden vollständig, wenn beide Lichtquellen gleich hell sind. Bei dem vorliegenden Instrument sind auf der Hypotenusenfläche vier horizontale Streifen, die abwechselnd durchsichtig und undurchsichtig sind, hergestellt. Man würde also vier Spectra über einander erhalten, die abwechselnd von den beiden Lichtquellen herrühren. Es werden aber nicht diese Spectra beobachtet, sondern die Erfinder halten es für zweckmässiger, eine zuerst von Helmholtz angewandte Methode der Beobachtung zu benutzen: nimmt man das Ocular ab, so sieht man durch das Objectiv des Fernrohrs, welches als Lupe wirkt, eventuell durch Vorsetzung noch einer Linse, ein deutliches Bild der Hypotenusenfläche mit ihren vier Streifen, die in dem Lichte der grade in das Fernrohr gelangenden Strahlen gefärbt erscheinen.

Die Messung resp. Gleichmachung der Intensitäten, die sich durch das Verschwinden der Trennungslinien der vier Streifen kund giebt, wird entweder nach dem Vierordtschen Princip durch Verengerung eines Spaltes erzielt, oder durch Vorsetzen eines rotirenden Sectors mit Ausschnitten von messbarer variabler Breite.

25. Nichols[3]) hatte im Jahre 1890 ein Photometer unter dem Namen horizontal slit photometer beschrieben, welches nichts anderes ist, als ein Vierordtsches Instrument mit horizontal liegendem Spalt und gradsichtigem Prisma; der Doppelspalt ist durch zwei an einander stossende Reflexionsprismen gedeckt. Dann[4]) führt er statt des Prismas ein ebenes Gitter ein, da er meint bei Prismen sei die Dispersion in Roth und Orange so gering, dass die herauszublendenden Spectralregionen entweder zu schmal oder nicht gleichmässig gefärbt seien. Fig. 9 giebt eine schematische Skizze seines Instrumentes: C

1) O. Lummer und E. Brodhun, Ueber ein neues Spectralphotometer. Zs. f. Instrkde 12. p. 133—140 (1892).

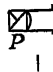
2) O. Lummer und E. Brodhun, Zs. f. Instrkde. 9. p. 41—50 (1890).

3) E. L. Nichols, Trans. Amer. Instit. of electr. engin. 7. (1890).*

4) E. L. Nichols, A new form of spectrophotometer. Physic. Rev. 2. p. 138—141 (1894).

ist der Collimator, davor zwei Reflexionsprismen P. Das Licht fällt auf das drehbare Gitter G, und gelangt dann in das Fernrohr F, welches an dem Arm A um dieselbe Axe drehbar befestigt ist, wie das Gitter. Die Gleichmachung der beiden Spectren soll entweder, wie bei Vierordt, durch die Collimatorspalte bewirkt werden, oder durch Spalte, die noch zwischen Lichtquell und Reflexionsprisma gesetzt sind.

26. Ferner hat A. König[1]) ein Photometer construirt: an dem Spalte eines Spectrometers ist der mittlere Theil verdeckt, so dass man zwei weit getrennte Spectren erhalten würde. Vor der einen Spaltöffnung befindet sich ein total reflectirendes Prisma, so dass die beiden genannten Spectra von zwei verschiedenen Lichtquellen herrühren können, oder wenn man das Reflexionsprisma wegnimmt und eine Absorptionszelle mit Schulzschem Würfel vorsetzt, von dem freien und dem durch Absorption geschwächten Lichtquell. Zwischen Collimator und Prisma ist nun ein Rochonsches Prisma gesetzt, welches bekanntlich jedes Lichtbündel in zwei senkrecht polarisirte und etwas getrennte Bündel verwandelt. Wir würden nun im Fernrohr vier Spectren übereinander sehen: von oben anfangend etwa ein horizontal polarisirtes der unteren Spaltöffnung, dann ein vertical polarisirtes, dann ein horizontal polarisirtes der oberen Oeffnung, endlich ein vertical polarisirtes. Hinter das Prisma wird aber noch ein Biprisma mit horizontaler brechender Kante gesetzt, welches wieder jeden Strahl in zwei spaltet, die eine Hälfte etwas nach oben, die andere etwas nach unten ablenkt. Wir hätten jetzt also acht Spectra, von denen aber ein Theil zusammenfällt. Wenn man die Winkel des Biprismas passend wählt, so kann man bewirken, dass in der Mitte des Gesichtsfeldes grade ein horizontal polarisirtes Spectrum des oberen Spaltes und ein vertical polarisirtes des unteren Spaltes zusammenfallen. Nur diese benutzt man, die übrigen werden abgeblendet. Das eine dieser Bilder kommt von der oberen Hälfte des Biprisma, das andere von der unteren Hälfte. Wendet man nun wieder den Helmholtzschen Kunstgriff an, das Ocular des Fernrohrs abzunehmen, so sieht man die Flächen des Biprismas in dem betreffenden Lichte, getrennt durch eine feine schwarze Linie, die Kante des Biprismas. Da aber die beiden Flächen senkrecht zu einander polarisirtes Licht aussenden, so kann man durch Vorsetzen eines Nicols und passende Drehung immer erreichen, dass beide Flächen gleich hell erscheinen.



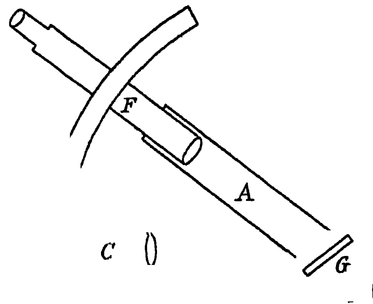


Fig. 9.

Es sei hier gleich auf einen sehr grossen Mangel dieses Instrumentes hingewiesen, die enormen Lichtverluste. Das durch den Spalt eintretende

1) A. König, Ein neues Spectralphotometer. Wiedem. Ann. **53.** p. 785—792 (1894).

Licht wird in vier gleich starke Bilder verwandelt, von welchen nur eins benutzt wird; durch den Analysator wird davon wieder nur etwa die Hälfte durchgelassen, so dass wir, abgesehen von den Verlusten durch Reflexion und Absorption an und in den Glastheilen, nur ein Achtel des gesammten Lichtes verwenden[1]).

27. In dieser Beziehung ist ein Instrument von Brace[2]) sehr gut, welches im Uebrigen auf dem Princip des Lummer-Brodhunschen Photometerwürfels beruht: zwei identische rechtwinklige Prismen werden mit einer Kathete verkittet, nachdem ein horizontaler Streif der einen Fläche versilbert worden ist; sie bilden dann ein gleichseitiges Prisma. Stellt man nun zwei Collimatoren auf, wie es Fig. 10 zeigt, so wird das Licht des einen über und unter dem Silberstreif hindurchgehen und durch das Doppelprisma dispergirt werden. Das Licht des andern Collimators wird dagegen am Silberstreifen reflectirt werden, aber in ganz derselben Richtung und ebenso stark dispergirt austreten, wie das erste. Die Strahlen fallen dann in das Fernrohr, wo man in der Mitte einen Spectralstreifen von der einen Lichtquelle her hat, der zu beiden Seiten von Spectren der zweiten Lichtquelle eingeschlossen ist. Die sehr scharfe Trennungslinie verschwindet, sobald beide Spectren gleich stark sind. Indessen empfiehlt auch Brace die Beobachtung nach Helmholtz ohne Ocular. Die Messung wird auch hier durch Verengerung der Spalte oder durch rotirenden Sector vorgenommen. Die hübsche Idee von Brace, die Theile, welche den Strahlen gleiche Richtung mit scharfer Trennungslinie geben sollen, zugleich als dispergirende Theile zu benutzen, garantirt offenbar die möglichst grosse Lichtstärke. Es geht nichts anderes verloren, als was bei der Dispersion durch das Prisma unbedingt verloren werden muss. Das Instrument steht also in Bezug auf Lichtstärke auf derselben Höhe wie das Vierordtsche Photometer; bei Lummer-

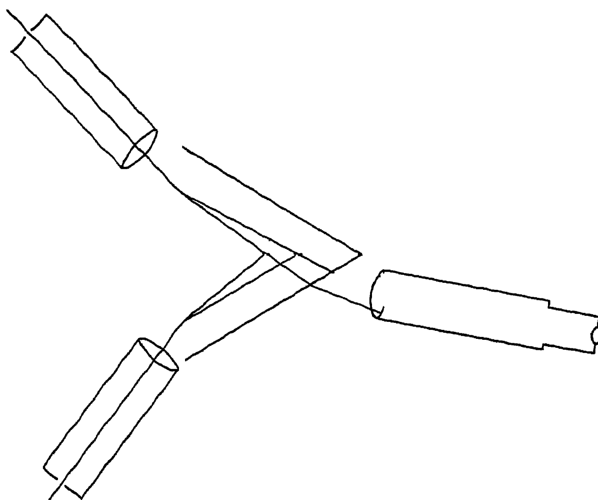


Fig. 10.

1) Von F. F. Martens und F. Grünbaum ist das Königsche Photometer umgebaut und verbessert worden: Drudes Ann. **12**. p. 984—1003 (1903).

2) D. B. Brace, On a new system for spectral photometric work. Astrophys. J. **11**. p. 6—24 (1900). Siehe dazu: L. B. Tuckerman, Notes on spectro-photometric adjustements. Astrophys. J. **16**. p. 145—154 (1902).

Brodhun, deren Apparat dann folgen würde, haben wir Lichtverlust am Prisma und am photometrischen Würfel.

28. Ich habe damit wohl alle wesentlichen Constructionen des Spectrophotometers angeführt. Auf eine genauere Discussion der Formeln, nach denen die Resultate bei den einzelnen Instrumenten zu berechnen sind, und Aehnliches will ich mich hier nicht einlassen, da mich das zu weit führen würde. Es sollen nur noch einige allgemein wichtige Punkte erwähnt werden. Bei den verschiedenen Instrumenten geschieht die Einstellung entweder auf die gleiche Helligkeit benachbarter Flächen, oder auf das Verschwinden von Interferenzen. Es ist bereits erwähnt, dass nach allgemeiner Erfahrung Ersteres desto genauer geschehen kann, je besser die beiden Flächen an einander grenzen. Die verschiedenen Augen, namentlich aber auch verschiedene Uebung, gestatten sehr verschiedene Genauigkeit; gewöhnlich wird angegeben, man könne einen Unterschied von 1 % erkennen; es scheint aber, dass, wenn die Flächen so gut zusammengrenzen, wie es bei Benutzung des Lummer-Brodhunschen Principes der Fall ist, die Genauigkeit das Doppelte wird, die einzelne Messung bis auf ½ % richtig werden kann.

Das Verschwinden von Interferenzstreifen soll viel grössere Genauigkeit gestatten, der Fehler nur 0,1 % oder weniger betragen. Ich habe schon erwähnt, dass ich diese Genauigkeit für illusorisch halte, da sie bei längeren Beobachtungen durch die grosse Anstrengung des Auges, schwache Interferenzlinien noch zu sehen, bald abnimmt. Für practische Verwendung halte ich daher das erste Princip für allein brauchbar.

Von grösster Bedeutung für alle photometrischen Messungen ist ferner die Lichtstärke; die Erfahrung hat gelehrt, dass eine geringe Ungleichheit zweier Lichtstärken am besten erkannt werden kann bei einer mittleren Lichtstärke, dass die Empfindlichkeit erheblich abnimmt, sowohl wenn die Helligkeit zu gross, als wenn sie zu klein ist. Bei Zerlegung des Lichtes in ein Spectrum tritt aber im Allgemeinen schon eine so grosse Schwächung ein, dass man zu viel Licht kaum jemals hat, zumal man durch Verengerung des Eintrittsspaltes hierin corrigiren und gleichzeitig das Spectrum reiner machen kann. Wohl aber kommt oft genug der Fall vor, dass man zu wenig Licht hat, um noch genau messen zu können, und sich dann nicht anders helfen kann, als indem man den Spalt verbreitert, das Spectrum unrein macht, und damit z. B. bei Absorptionsmessungen die Resultate bis zu einem gewissen Grade fälscht. Mir scheint also die Lichtstärke der Photometer für die meisten Fälle von grösster Wichtigkeit. Damit sind dann alle Photometer, welche mit polarisirtem Licht arbeiten, also auch alle, die Interferenzen benutzen, verurtheilt. Am besten werden diejenigen Instrumente sein, die nur die mit der Dispersion verbundene Schwächung nöthig haben, also das Instrument von Vierordt und von Brace; fast ebenso gut ist das von Lummer-Brodhun, da hier nur noch die unbedeutende Schwächung im photometrischen Würfel hinzukommt. Am schlechtesten ist das Instrument von König, bei dem sicher

nicht 10% des einfallenden Lichtes, wahrscheinlich nur die Hälfte dieser Grösse, bei der Messung verwendbar werden. Aus diesem Grunde ist wohl auch der Vorschlag von Zenker[1]), die Messung bei dem Photometer von Glan und Crova durch Einschalten noch eines Nicolschen Prismas empfindlicher zu machen, verfehlt; jedes Nicol erniedrigt eben die Lichtstärke auf $^1/_2$. Genauere Angaben über die Lichtstärke der einzelnen Apparate haben wenig Werth, weil die Lichtstärke sich mit der Wellenlänge und den benutzten Glassorten bedeutend ändert[2]).

29. Alle bisher besprochenen Apparate gestatten Messungen ausschliesslich im kleinen sichtbaren Theil des Spectrums, etwa zwischen den Wellenlängen 7000 und 4500 A. Für manche practische Zwecke genügt das wohl, aber für eine theoretische Erkenntniss, z. B. des Zusammenhanges zwischen Constitution und Absorption, ist es ganz ungenügend, da sind die ultrarothen und ultravioletten Theile des Spectrums von weit grösserer Bedeutung. Leider besitzen wir aber für diese Gebiete, namentlich für das Ultraroth, noch recht geringe photometrischen Kenntnisse.

Die Messungen im Ultraroth gestalten sich äusserst einfach und sind sehr genau auszuführen. Jedes Spectrometer, welches statt Fadenkreuz ein Bolometer oder Thermosäule besitzt, ist zu den Messungen brauchbar. Die Energie der Lichtquelle selbst und die Energie, welche nach Einschalten des absorbirenden Körpers übrig bleibt, werden durch den Ausschlag des Galvanometers angegeben, und dadurch ist die Messung erledigt. Bei der enormen Empfindlichkeit, welche man den Messinstrumenten zu geben verstanden hat, macht es gar keine Schwierigkeit, das ganze Ultraroth und den sichtbaren Theil des Spectrums in dieser Weise durchzumessen.

Die Hauptschwierigkeit der Messung liegt hier in der Inconstanz der Lichtquellen. Da man nicht, wie bei vielen der beschriebenen Photometer, gleichzeitig die ungeschwächte und die durch Absorption geschwächte Lichtquelle im Gesichtsfeld hat, wodurch man von allen ihren Schwankungen frei wird, sondern beide nach einander zu messen hat, so muss immer vorausgesetzt werden, dass die Energie des Lichtes unverändert bleibt. Das ist nun bei unseren Flammen niemals der Fall; Schwankungen von 5—10% in der Intensität kommen fortwährend vor. Auch das Sonnenlicht ist nicht brauchbar, da unsichtbare Wolken Aenderungen hervorbringen. Die einzigen brauchbaren Lichtquellen sind Glühlampen, deren Stromstärke dauernd controllirt und constant gehalten wird, oder vielleicht noch besser Nernstlampen. Freilich bleiben auch diese Quellen bekanntlich nicht unveränderlich, sondern

1) W. Zenker, Das neue Spectrophotometer von Crova, verglichen mit dem von Glan nebst einem Vorschlag zur weiteren Verbesserung beider Apparate. Zs. f. Instrkde. **4**. p. 83—87 (1884).

2) Allgemeine Bemerkungen über Spectrophotometer siehe bei A. Crova, Note sur les spectrophotomètres. J. de phys. **8**. p. 85—92 (1879); G. Krüss und H. Krüss, Beiträge zur quantitativen Spectralanalyse. Zs. f. anorgan. Chem. **1**. p. 104—125 (1892); siehe auch das schon p. 31 genannte Werk der Brüder Krüss.

variiren mit der Lebensdauer; aber sie ändern sich doch nur langsam und in continuirlicher Weise. Man muss daher bei längeren Beobachtungsreihen, wenn man alle Messungen auf wirklich gleiches Maass beziehen will, neben der eigentlichen Lampe eine Normallampe haben, mit welcher man die erste von Zeit zu Zeit vergleicht; die Normallampe ändert sich wegen der geringen Benutzung praktisch gar nicht. Bei Messung von Absorptionsconstanten ist diese Vorsicht natürlich nicht nöthig, da kommt die absolute Energie der Lichtquelle ja gar nicht in Betracht.

Mit dieser Messungsart gelangt man mit empfindlichem Galvanometer und Nernstlampe noch in den Anfang des Ultraviolett. Leider versagt aber für noch kürzere Wellenlängen die Energie dieser Lampe.

Aber auch das uns schon zugängliche Gebiet ist heute noch so gut wie unbekannt. Mir scheint es eine dringende Aufgabe, zu deren Lösung zahlreiche Beobachter erforderlich sind und Jahre lange Arbeit nöthig sein wird, die Absorptionsspectra möglichst vieler Substanzen zu untersuchen, nicht nur qualitativ, wie es bisher fast ausschliesslich geschehen ist, durch mehr oder minder genaue Bestimmung der Lage der Absorptionsstreifen bei willkürlich gewählter Concentration, sondern quantitativ durch Messung der Absorptionsconstanten für die verschiedenen Wellenlängen. Nur durch letztere ist eine Substanz wirklich eindeutig characterisirt.

30. Für spectroscopische Zwecke ist das Universalmittel im Ultraviolett die Photographie; es liegt nahe zu versuchen, ob man sie nicht auch für photometrische Zwecke verwenden könne. Ein solcher Versuch ist zuerst von Simon[1]) gemacht worden nach folgendem Principe: man denke sich in einem Spectralphotometer dicht hinter dem Ocularspalt eine photographische Platte angebracht und die eine Hälfte des Collimatorspaltes durch eine absorbirende Schicht gedeckt. Man wird dann auf der Platte zwei Stücke des Spectrums erhalten, die dem freien und dem geschwächten Lichte angehören, die daher bei gleicher Expositionszeit, welche von selbst gegeben ist, verschieden stark geschwärzt sind. Wenn man nun aber die Platte langsam verschiebt, gleichzeitig die frei eintretende Lichtmenge continuirlich schwächt, so erhält man auf der Platte zwei geschwärzte Streifen, von welchen der eine, der dem durch die absorbirende Schicht gegangenen Lichte entspricht, durchweg die gleiche Schwärzung zeigt — vorausgesetzt, dass die Platte mit gleichförmiger Geschwindigkeit bewegt wurde —, während der andere Streif am Anfang am dunkelsten ist, weiterhin immer schwächer wird. Man wird dann, wenn die Abschwächung des Lichtes gross genug war, eine Stelle finden, wo beide Streifen genau gleich dunkel sind; wenn man den Grad der Abschwächung für den dieser Stelle entsprechenden Moment ermitteln kann, so ist damit das ursprüngliche Verhältniss der Intensitäten ebenfalls gefunden. Das erreicht

1) H. Th. Simon, Ueber ein neues photographisches Photometrirverfahren und seine Anwendung auf die Photometrie des ultravioletten Spectralgebietes. Habilitationsschrift. Erlangen. Wiedem. Ann. **59**. p. 91—115 (1896).

Simon auf folgende Weise: Die Abschwächung geschieht durch einen rotirenden Sector, der vor die untere Spalthälfte gestellt wird. Die Oeffnung desselben kann verändert werden von 180° bis 0°, und zwar kann die Aenderung continuirlich vorgenommen werden, während der Schirm rotirt. Er besteht nämlich aus zwei Scheiben mit identischen Ausschnitten, von welchen die eine sich gegen die andere drehen lässt; fallen die Ausschnitte auf einander, so beträgt die Oeffnung 180°, dagegen 0°, wenn die vollen Theile der einen Scheibe auf die Ausschnitte der andern fallen. Das Instrument ist so eingerichtet, dass bei der durch einen Electromotor bewirkten Drehung sich gleichzeitig die beiden Scheiben langsam gegeneinander verstellen. Die Axe des Sectors ist ferner gekuppelt mit einer feinen Schraube, deren Drehung die Verschiebung der photographischen Platte bewirkt; wenn die Platte um ihre ganze Länge verschoben ist, ist der Sector ganz zugegangen. Man sieht leicht, dass so jeder Stelle der Platte eine ganz bestimmte Breite des Sectorausschnittes entspricht. Findet sich z. B. gleiche Helligkeit der Streifen an einer Stelle, die um $^9/_{10}$ der Streifenlänge vom Anfang entfernt liegt, so wäre eine Abschwächung des Lichtes auf $^9/_{10}$ der maximalen Helligkeit mit Sector, d. h. $^9/_{10} \times {}^1/_2$ nöthig gewesen, um gleiche Intensität zu erzielen.

Es handelt sich noch darum, den Punkt gleicher Helligkeit auf der Platte zu finden: die Einrichtung ist nicht so getroffen, dass die beiden Streifen sich unmittelbar berühren, sondern es liegt zwischen ihnen eine schwarze Trennungslinie. Daher ist ein besonderes Instrument construirt, welches auf optischem Wege zwei Theile der Platte unmittelbar nebeneinander bringt, so dass die Vergleichung sich mit der Genauigkeit von mehr als 1 % ausführen lässt.

Ein sehr grosser Uebelstand des complicirten Instrumentes ist der, dass die Intensität des einen Lichtbündels durch den Sector nur zwischen $^1/_2$ und 0 der ursprünglichen Helligkeit geändert werden kann. Für schwach absorbirende Substanzen muss man daher so dicke Schichten nehmen, dass sie mindestens die Hälfte des Lichtes absorbiren. Will man das ganze Spectrum durchphotometriren, so müssen für die verschiedenen Stellen entweder passend dicke Schichten, oder passende Concentrationen genommen werden; man muss also die Wirkung der Substanz für die verschiedenen Stellen angenähert kennen, oder muss sich durch Aufnahme des gewöhnlichen Absorptionsspectrums der Substanz neben dem Spectrum der Lichtquelle Kenntniss verschaffen, wie viel in den verschiedenen Spectralregionen absorbirt wird. Da diese Schätzung ungemein schwierig ist, wird man oft genug mehrere photometrische Aufnahmen machen müssen.

Man erkennt daraus, dass die Methode viel zu schwierig ist, um in grösserem Umfange angewendet zu werden. Simon selbst hat die Curve der Absorptionscoefficienten für eine Kaliumnitratlösung zwischen den Wellenlängen 3300 und 2400 Å. ermittelt, aber eine weitere Anwendung des Apparates ist mir nicht bekannt geworden.

Noch weniger brauchbar scheint mir ein Vorschlag von Glatzel[1]: er will im Vierordtschen Photometer den Spalt für das freie Licht auf gut Glück enger stellen und beide Spectra übereinander photographiren. Dann soll man aufsuchen, ob sich etwa Stellen finden, wo beide gleich stark geschwärzt sind. Man würde so freilich, wenn man eine Unmenge von Aufnahmen mit allen möglichen Spaltweiten macht, schliesslich die Absorptionsconstanten für alle Stellen des Spectrums erhalten: mir scheint aber die Arbeit viel zu gross, als dass man sie zu einer Untersuchung zahlreicher Spectra verwenden könnte. Wenn der Autor sagt, das gewöhnliche Bogenlicht gebe bis zur Wellenlänge 2300 A. genügend continuirlichen Grund zur Absorptionsanalyse, so mag ein Druckfehler vorliegen: 3300 würde der Wahrheit besser entsprechen. — Glatzel selbst hat einige Messungen ausgeführt.

Nutting[2] hat auch ein photographisches Photometer beschrieben, bei welchem auf Verschwinden von Interferenzstreifen eingestellt wird; aber auch hier lässt sich die Stellung nur durch blindes Probiren finden.

31. Auf einer ganz anderen Wirkung des kurzwelligen Lichtes beruht eine photometrische Methode, welche Kreusler[3] versucht hat. Hallwachs fand, dass die Electricität eines negativ geladenen Metalls sich zerstreut, wenn dasselbe von ultraviolettem Lichte getroffen wird. Setzt man dem negativ geladenen Metall einen mit der Erde verbundenen Draht gegenüber, so entsteht unter der Einwirkung kurzwelliger Strahlen ein „photoelectrischer Strom“, dessen Stärke innerhalb gewisser Grenzen der Intensität des Lichtes proportional ist. Warburg hat gefunden, dass die Anordnung besonders empfindlich ist, wenn der negative Körper und der Draht sich in einer verdünnten Wasserstoffatmosphäre befinden. Kreusler bringt daher in einer Glaskugel eine Platinkathode an, welche mit einer vielzelligen Accumulatorenbatterie in Verbindung steht; vor ihr sind zwei dünne nach aussen abgeleitete Platindrähte ausgespannt. Eine gegenüberliegende Oeffnung der Kugel ist durch eine Quarzlinse verschlossen, und die Kugel mit Wasserstoff von 200 mm Druck gefüllt. Diese Vorrichtung wird vor das Ocularende eines Quarzspectroscops gesetzt, aus welchem natürlich das Ocular entfernt ist. Als Lichtquelle dient der condensirte Funke zwischen Electroden von Aluminium oder Aluminium und einem zweiten Metall; je nach der Stellung des Fernrohrs kann man Licht verschiedener Wellenlänge auf die Kathode fallen lassen. Man misst die Stärke des photoelectrischen Stromes, dann schaltet man den absorbirenden Körper irgendwo in den Gang der Strahlen und misst von Neuem.

1) B. Glatzel, Bestimmung von Absorptionscoefficienten im ultravioletten Spectralgebiete. Physik. Zs. **1**. p. 285—287 (1900); Quantitative Untersuchungen über Absorption und Reflexion im Ultraviolett. Physik. Zs. **2**. p. 173—178 (1900).

2) P. G. Nutting, The ultra-violet reflecting power of selenium, cyanine and glass. Physic. Rev. **16**. p. 129—139 (1903).

3) H. Kreusler, Ueber den photochemischen Effect in der Nähe des Funkenpotentials und eine hierauf beruhende Methode zur Photometrie des ultravioletten Lichtes. Inaug.-Dissert. Berlin 1901, bei G. Schade, 48 pp. Auch Drudes Ann. **6**. p. 398—423 (1901).

Kreusler hat in dieser Weise die Absorptionscoefficienten von Luft, CO_2, O, N, NO, und von Wasser bestimmt für Wellenlängen von 1860 Å aufwärts.

Die Methode von Kreusler ist sehr interessant und scheint grosse Genauigkeit zu gestatten; ob sie aber in einer weniger geschickten Hand, als der des Erfinders, sich bewähren wird, ist abzuwarten. Von Meyer[1]) ist mit diesem Instrument noch die Absorption des Ozons gemessen worden.

32. In allerneuester Zeit ist noch eine Wirkung des kurzwelligen Lichtes, die Erregung der Fluorescenz, zur Construction eines Photometers benutzt worden. Diese Idee von Krüss[2]) hat vor den photographischen Methoden den Vorzug, dass blindes Probiren, bis gleiche Schwärzung erreicht ist, fortfällt, man vielmehr wie bei dem Photometer für sichtbare Strahlen direct auf gleiche Helligkeit zweier fluorescirender Flächen einstellen kann. Andererseits aber ist die Helligkeit des Fluorescenzlichtes so gering, dass ich an allgemeiner Verwendbarkeit der Methode auch zweifeln muss, selbst wenn man ein einfacheres Instrument, als es Krüss gebaut hat, anwenden wollte. Bei Krüss hat das Licht nicht weniger als 6 Linsen, davon drei achromatisirt, 2 Prismen, 2 Biprismen und 3 Nicols zu durchdringen; ich glaube nicht, dass viel mehr als 1% des Lichtes austritt, und halte daher das Instrument für so unzweckmässig wie möglich, so dass ich für seine Construction auf das Original verweise. Als fluorescirender Schirm wird Pauspapier, mit Chininsulfat getränkt, benutzt. Eine, wie sich gleich zeigen wird, sehr wichtige Neuerung führt indessen Krüss ein, indem er als Lichtquelle Funken zwischen Metallelectroden mit Condensator benutzt. Darin war ihm indessen Kreusler schon vorangegangen. Krüss untersucht die Durchlässigkeit einiger Gläser zwischen den Wellenlängen 480 $\mu\mu$ und 310 $\mu\mu$.

33. Mehr oder weniger rohe Messungen über die Durchlässigkeit kann man natürlich auch ausführen, indem man die Grade der Schwärzung vergleicht, welche Strahlen bekannter Wellenlängen auf Platten oder photographischem Papier, direct und nach Einschaltung der absorbirenden Schicht, hervorbringen. Man kann auch den Versuch so ausführen, dass man das directe Licht eine gemessene Zeit wirken lässt, dann nach Einschaltung der absorbirenden Schicht die Zeit misst, die nöthig ist, um die gleiche Schwärzung hervorzubringen[3]). Ebenso kann man andere chemische Wirkungen des Lichtes, als die auf Silbersalze, verwenden, wie sie zur Messung der chemischen Wirksamkeit des Tageslichtes für photographische Zwecke theils vorgeschlagen, theils wirklich gebraucht sind[4]); ich brauche nur z. B. an das Chlorknallgas-

1) Edgar Meyer, Drudes Ann. **12**. p. 849—859 (1903).

2) H. A. Krüss, Inaug.-Dissert. Jena 1903, auch Zs. f. Instrkde. **23**. p. 197—207, 229—240 (1903).

3) Diese Methoden sind vielleicht noch an erfolgreichsten von H. C. Vogel benutzt worden. Sitz. Ber. Berl. Akad. 1896. p. 1219—1231. Siehe auch J. Wilsing, Astron. Nachr. **142**, Nr. 3400, p. 241—252 (1897).

4) Eine reichhaltige Aufzählung solcher Methoden findet sich bei J. M. Eder, Handbuch der Photographie. Bd. **1**. Halle bei Knapp.

photometer von Bunsen und Roscoe zu erinnern, mit welchem ja werthvolle Untersuchungen ausgeführt sind.

Aber alle diese Methoden eignen sich doch nicht zu einer genauen Bestimmung der Absorptionsconstanten für viele Substanzen und verschiedene Wellenlängen. Trotz der zahlreichen im Vorhergehenden besprochenen Apparate musste man bis vor Kurzem sagen, dass es kein brauchbares Instrument für Photometrie im Ultraviolett giebt, mit dem man etwa daran hätte denken können, eine ausgedehnte Untersuchung z. B. organischer Substanzen vorzunehmen. Man war ausschliesslich auf die später zu besprechende Methode angewiesen, die namentlich von Hartley ausgebildet und durchgeführt ist, die aber keine Messung der Constanten, höchstens eine Schätzung über die Grösse der Absorption zulässt.

34. Da ist es denn sehr erfreulich, dass neuerdings Pflüger[1]) eine äusserst einfache Methode gefunden hat, welche bis herunter zur Wellenlänge 186 $\mu\mu$, vielleicht später sogar bis ins Gebiet der Schumannschen Strahlen hinein, sehr exacte Messungen gestattet. Er benutzt ein Spectrometer, dessen Fadenkreuz durch eine lineare Thermosäule nach Rubensscher Construction ersetzt ist. Prismen und Linsen bestehen natürlich aus Quarz, noch besser aus Fluorit. Das Neue besteht in der Lichtquelle. Pflüger hat gefunden, dass der condensirte Funke zwischen Metallelectroden eine ungeahnte Energie entwickelt, und was noch weniger zu erwarten war, dass die Ausschläge des Galvanometers ausserordentlich constant sind. Letzteres lässt sich bei der bekannten inconstanten Natur des Inductionsfunkens, der sich ja aus einer grossen Anzahl verschieden starker Funken zusammensetzt, nur durch die Trägheit der Thermosäule erklären; sie giebt den Mittelwerth der in einer bestimmten Zeit — einigen Secunden — auffallenden Energie, und dieser Mittelwerth erweist sich eben sehr constant. Pflüger hat alle möglichen Metalle als Electroden untersucht und gefunden, dass man in dem Gebiet zwischen 300 $\mu\mu$ und 185 $\mu\mu$ eine grosse Anzahl Metalllinien zur Verfügung hat, welche genügend intensiv sind. Man hat Linien in Abständen von etwa je 10 Å. Bei einer Spaltweite von 0,1 mm gab z. B. die Aluminiumlinie 186, bei Benutzung einer Rubensschen Thermosäule, einen Ausschlag von etwa 400 Scalentheilen, wenn das Galvanometer 1×10^{-8} Amp. noch anzeigt. Andere Linien oder enge Gruppen geben Ausschläge bis zu 1000 Scalentheilen, und dabei sind die Ausschläge bis auf wenige Theilstriche constant.

Man kann sagen, dass damit die Aufgabe gelöst ist, eine einfache, schnelle und sehr genaue Methode — die Fehler bleiben leicht unter 1 % — gefunden ist, um im Gebiet der kurzen ultravioletten Wellen zu photometriren; in ein bis 2 Stunden kann man für jeden Stoff die Absorptionscoefficienten von 10 zu 10 Å ermitteln.

35. Bevor ich die spectrophotometrischen Methoden verlasse, will ich

1) A. Pflüger, Physik. Zs. 4. p. 861—862 (1903); ibid. 5. p. 34—36, 71—72 (1904). Drudes Ann. 13. p. 890—918 (1904).

noch Einiges über ihre practische Benutzung hinzufügen. Es ist (§ 7) erwähnt, dass nach dem Beerschen Gesetze bei Lösungen die Bunsensche Absorptionsconstante α der Concentration c proportional ist, dass daher der Quotient $A = \frac{c}{\alpha}$ für jede absorbirende Substanz und für jede Wellenlänge eine Constante ist, welche Vierordt das Absorptionsverhältniss genannt hat. Ist diese Constante A für irgend eine Wellenlänge bestimmt, so kann man durch Messung der Absorptionsconstante einer Lösung von unbekannter Concentration ihren Gehalt ermitteln, da $c = \alpha A$ ist, man kann also quantitative Analysen ausführen, und das ist denn auch namentlich auf physiologischem Gebiet sehr oft geschehen.

Dabei sind einige practische Regeln zu beachten. Da man die Concentration der Lösung gewöhnlich ganz in der Hand hat — man kann ihr ja beliebig viel des bekannten Lösungsmittels zusetzen, und aus der sich dann ergebenden Concentration die ursprüngliche ermitteln —, so fragt es sich, mit welcher Concentration man am besten arbeitet. Die Erfahrung hat ergeben, dass die Bestimmung der Absorptionsconstante am genauesten ausfällt, wenn etwa $^3/_4$ des Lichtes durch die Schicht absorbirt wird; dem entsprechend wird man also die Concentration wählen. Ferner ist es selbstverständlich, dass eine geringe Aenderung in der Dicke der Schicht oder in ihrer Concentration desto stärker wirken wird, je stärker das Licht absorbirt wird; da man alle Theile des Spectrums zur Verfügung hat, so wird man also einen solchen Theil wählen, dass die Absorption möglichst stark ist, man wird im Absorptionsstreif messen [1]).

Bei derartigen Messungen muss im Allgemeinen vorausgesetzt werden, dass das Lösungsmittel an der betreffenden Stelle keine Absorption ausübt. Ist das doch der Fall, oder hat man ein Gemisch von zwei absorbirenden Substanzen, und will den Gehalt der Lösung an beiden bestimmen, so muss man, wie zuerst [2]) Vierordt gethan hat, die Messung an zwei Stellen des Spectrums ausführen [3]). Nennen wir X und Y die unbekannten Mengen der beiden Stoffe, A und A_1 die Absorptionsverhältnisse des ersten für zwei Wellenlängen, B und B_1 dieselben Grössen für den zweiten Stoff. Beobachten wir dann bei dem Gemisch für die beiden Spectralregionen die Absorptionsconstanten S und S_1, so ist

$$S = \frac{X}{A} + \frac{Y}{B}, \quad S_1 = \frac{X}{A_1} + \frac{Y}{B_1} \qquad \text{also}$$

$$X = \frac{(SB - S_1 B_1)\, A A_1}{A_1 B - A B_1}, \quad Y = \frac{(SA - S_1 A_1) B B_1}{A B_1 - A_1 B}.$$

1) Siehe K. Vierordt, Zur quantitativen Spectralanalyse. Ber. Chem. Ges. 5. p. 34—38 (1872).

2) Siehe auch J. L. Soret, Arch. sc. phys. et nat. (3) 9. p. 513—554 (1883).

3) Bei dieser Messung ist freilich vorausgesetzt, dass die Mischung die Absorptionsspectra nicht verändert. Siehe Kap. II, C.

In derselben Weise kann man auch bei einem Gemisch von drei Stoffen verfahren, wenigstens theoretisch; practisch aber werden die Fehler so gross, dass die Resultate nicht mehr brauchbar sind; denn man muss 9 Absorptionsverhältnisse kennen und 3 Absorptionsconstanten bestimmen, die alle mit Fehlern von 1% oder mehr behaftet sind, und deren Differenzen bei der Rechnung in Betracht kommen.

Die Möglichkeit der quantitativen Bestimmung von ein oder zwei Stoffen ist aber schon werthvoll genug, die Fälle der zweckmässigen Anwendung sehr gross. Es lassen sich nicht nur farbige Stoffe quantitativ ermitteln, sondern auch farblose, wenn sie nur irgend eine farbige Reaction geben. So ist z. B. von Vierordt der Gehalt des Speichels an Schwefelcyankalium untersucht worden durch Zusatz von Eisenammoniakalaun und Messung des gebildeten Eisenrhodanids.

Ueberhaupt ist die Methode besonders zu physiologischen Zwecken verwandt worden, zur Bestimmung von Blut-, Gallen-, Urinfarbstoffen; aber auch zu rein chemisch-theoretischen Fragen ist sie brauchbar, z. B. um die Umsetzung zwischen zwei Metallen und Säuren zu verfolgen oder die Mengen der gebildeten Producte zu bestimmen, um Titrirflüssigkeiten zu controlliren, um die entfärbende Kraft der Thierkohle zu messen und zu Aehnlichem. Es ist natürlich nicht meine Aufgabe, alle diese Anwendungen hier genauer zu besprechen oder auch nur aufzuzählen, sondern ich will mich damit begnügen, einige der Arbeiten, die mir aus irgend einem Grunde wichtiger erscheinen, hier anzuführen.

Die zahlreichsten Anwendungen findet man in den schon citirten Werken von Vierordt und in einigen seiner Abhandlungen:

K. Vierordt, Die Anwendung des Spectralapparates zur Photometrie der Absorptionsspectren und zur quantitativen chemischen Analyse. Tübingen bei H. Laupp 1873. 4°. 169 pp. Hier wird die Methode und der Apparat ausführlich besprochen; an Anwendungen finden sich unter Anderen: Absorption in Blättern, gefärbten Gläsern, chromsauren Salzen, Kupfersulfat, Uebermangans. Kali, Fuchsin, Blut, Harn, Galle.

K. Vierordt, die quantitative Spectralanalyse in ihrer Anwendung auf Physiologie, Physik, Chemie und Technologie. Tübingen 1876 bei H. Laupp. 4°. 125 pp. Man findet hier ausführliche Angaben über die Aufnahme von Farbstoffen durch Kohle, Gelatine, Papier, Spectren von physiologisch wichtigen Substanzen, Gläsern; Anwendung auf Titrirmethoden.

K. Vierordt, Die Farbstoffabsorption durch Kohlepulver. Pogg. Ann. **149**. p. 565—570 (1873).

K. Vierordt, Zs. f. Biologie. **9**. p. 160—170 (1873); **10**. p. 21—58, 399—409 (1874); **11**. p. 187—197 (1875); **14**. p. 422—448 (1878). Die Arbeiten geben physiologische Anwendungen

K. Vierordt, Die Anwendung der quantitativen Spectralanalyse bei den Titrirmethoden. Liebigs Ann. **177**. p. 31—45 (1875).

K. Vierordt, Die Bestimmung des Indigblaus mittelst der quantitativen Spectralanalyse. Zs. f. analyt. Chem. **17**. p. 310—312 (1878).

Ferner ist in erster Linie zu nennen:

G. Krüss und H. Krüss, Kolorimetrie und quantitative Spectralanalyse in ihrer Anwendung in der Chemie. Leipzig bei L. Voss 1891. 8°. 291 pp. Das Werk enthält eine eingehende Besprechung der Geschichte, der Apparate und Methoden und zahlreiche Anwendungen. Im Anhange findet man auch Angaben über Lichtverlust durch Reflexion an Glas und einigen Flüssigkeiten und durch Absorption in Gläsern.

C. H. Wolff, Zs. f. analyt. Chemie. **17.** p. 65—72 (1878); behandelt Indigo; ibid. **18.** p. 38—49 (1879), behandelt Cu und Fe.

J. Petri, Ueber den Nachweis von Mutterkorn im Mehle auf spectroscopischem Wege. Zs. f. analyt. Chem. **18.** p. 211—220 (1879).

J. Uffelmann, Arch. f. Hygiene. **2.** p. 196 (1885); Auffindung von Verunreinigungen in Nahrungsmitteln.

G. Hüfner, Zs. f. physiol. Chem. **1.** p. 317—329, 386—394 (1877); ibid. **3.** p. 1—18 (1879); Zs. f. physikal. Chem. **11.** p. 794—804 (1893); Dubois' Arch. f. Anat. u. Physiol. (Physiol. Abth.) 1894. p. 130—176.

C. v. Noorden, Zs. f. physiol. Chem. **4.** p. 9—35 (1880).

A. A. Korniloff, Zs. f. Biologie. **12.** p. 515—533 (1876).

Die letzten Abhandlungen betreffen fast ausschliesslich den Blutfarbstoff.

DRITTER ABSCHNITT.

Beobachtung der Absorptionsspectra.

36. Die photometrischen Methoden liefern die zahlenmässige Angabe, welcher Bruchtheil des auffallenden Lichtes von einer bestimmten Substanz bei beliebiger Dicke und Concentration in jeder Region des Spectrums zurückgehalten wird. Sie geben also völlig eindeutig die Eigenschaften des Körpers in Bezug auf Absorption, unabhängig von den zufällig benutzten Verhältnissen der Dicke, Concentration, Lichtvertheilung in der Lichtquelle, Dispersion und Absorption des Spectralapparates. Die Methoden sind also allein im Stande, eine vollständige Kenntniss des Körpers zu geben. Andererseits sind sie schwierig und zeitraubend, und so muss man vorläufig darauf verzichten, alle Körper im ganzen bekannten Spectralgebiet photometrisch durchzumessen. Man begnügt sich vielmehr meist mit einer ganz oberflächlichen Kenntniss der quantitativen Verhältnisse der Absorption und untersucht nur die qualitativen, indem man das sogenannte Absorptionsspectrum der Substanz ermittelt. Hier wird also nicht gemessen, wie viel Licht absorbirt wird, sondern welche Wellenlängen oder Spectralregionen geschwächt werden, wobei die Grösse der Absorption nur mit dem Auge roh geschätzt wird, sei es im Spectralapparat selbst, sei es auf der photographischen Platte. Eine Hauptaufgabe wird in diesem Falle die Bestimmung der Lage des Absorptionsmaximums.

Um das Absorptionsspectrum eines Körpers zu erhalten, verfährt man so, dass man das Licht einer möglichst hellen Lichtquelle zu einem scharfen Spectrum ausbreitet, und nun die zu untersuchende Substanz in Form einer Platte irgendwo in den Gang der Strahlen bringt. Man kann sie also ebensowohl zwischen Auge und Ocular [1], als zwischen Ocular und Objectiv des Fernrohrs, oder zwischen dies und den dispergirenden Theil, oder zwischen diesen und Objectiv des Collimators, oder in den Collimator, oder endlich vor den Spalt bringen. Der Platz im Fernrohr oder im Collimator ist natürlich der un-

1) T. L. Phipson meint diese Thatsache besonders mittheilen zu sollen: On a new way of observing absorption spectra. Chem. News **31.** p. 255—256 (1875).

günstigste, weil der Gang der Lichtstrahlen in den Rohren, d. h. die Brennweite der Objective, dadurch geändert wird; Hartley[1]) beschreibt indessen einen Apparat, bei welchem er die Lagerung im Collimator anwendet. Die anderen Stellen sind theoretisch gleich gut, doch benutzt man der Bequemlichkeit wegen fast stets die Stelle vor dem Spalt. Dieser Platz ist fast allein möglich, wenn es sich um sehr schwach absorbirende Substanzen handelt, bei denen die Schichtdicke sehr gross, bis zu mehreren Metern, gemacht werden muss.

Während bei festen Körpern Platten von passender Dicke hergestellt werden, muss man Flüssigkeiten in Tröge mit durchsichtigen Wänden füllen. Man benutzt dazu gewöhnlich Glaskasten, die bei Quer- und Längsdurchsicht schon zwei verschiedene Dicken zur Verfügung stellen. Dabei ist es ganz gleichgültig[2]), ob die Wände genau parallel sind oder nicht, man kann daher auch jede gewöhnliche Flasche oder Reagenzglas verwenden. Nur muss das Glas so weit durchsichtig sein, dass es innerhalb des zu untersuchenden Spectralgebietes nicht erhebliche eigene Absorption zeigt. Für die kürzeren ultravioletten Wellen muss daher das Glas durch Quarz oder Flussspath, für das Ultraroth durch Steinsalz, Sylvin oder Flussspath ersetzt werden.

Wenn es sich um grössere Längen handelt, benutzt man Röhren, die an den Enden durch Glasplatten verschlossen sind. Man muss in diesem Fall mit dem Lichtquell weit vom Spalt abgehen, daher das Licht durch Linsen parallel machen. Mehrfach[3]) ist vorgeschlagen worden, um die Röhre nicht gar zu lang zu machen und zu viel Material brauchen zu müssen, ein Absorptionsgefäss mit zwei Spiegeln als Seitenwänden zu versehen, an den entgegengesetzten Enden und Seiten den Spiegelbelag an zwei Stellen zu entfernen, und nun die Lichtstrahlen durch wiederholte Reflexion zwischen den Spiegeln einen langen Weg durchlaufen zu lassen, bevor sie austreten. Je nach dem Eintrittswinkel des Lichtes kann man die Zahl der Reflexionen und die Länge des Weges reguliren.[4])

1) W. N. Hartley, Description of the instruments and processes employed in photographing ultraviolet spectra. Scient. Proc. R. Dublin. Soc. (2) **3**. p. 93—107 (1883).

2) Das gilt zunächst natürlich nur, wenn die absorbirende Schicht sich vor dem Spalt oder vor dem Ocular befindet; andernfalls müssen die Schichten genau planparallel sein, um nicht den Strahlengang im Spectroscop zu stören. Aber auch wenn die Schicht sich vor dem Spalt befindet, ist parallele Begrenzung weit besser, und sobald es sich um quantitative Messungen handelt, unbedingt erforderlich; man erhält sonst ein Gemisch von Strahlen, die verschiedene Dicke durchlaufen haben, das Absorptionsgefäss kann als Linse wirken und dem Strahlenkegel eine zu den Verhältnissen des Collimators nicht passende Oeffnung geben, u. s. w. Am zweckmässigsten ist immer, den Lichtquell in den Brennpunkt einer Linse zu setzen, dann die parallel begrenzte absorbirende Schicht folgen zu lassen, dann wieder eine Linse, für welche das Verhältniss von Oeffnung und Brennweite gleich demselben Verhältniss der Collimatorlinse ist. Ueber die Lichtquelle wäre zu sagen, dass sie möglichst hell sein muss; Auerlicht, Sonnenlicht, Bogenlicht werden viel gebraucht. Für das Ultraviolett siehe § 44.

3) Siehe z. B. G. Valentin, Virchow's Arch. f. path. Anat. **26**. p. 580—585 (1863) oder A. E. Bostwick, Americ. J. (3) **30**. p. 452 (1885).

4) Dabei ist aber nicht zu übersehen, dass das Licht durch mehrfache Reflexion an Metallen in seiner Zusammensetzung geändert wird.

Wenn man auf diese Weise mit Hülfe einer Lichtquelle, welche ein continuirliches Spectrum giebt, ein Absorptionsspectrum hergestellt hat, so wird man in den Theilen des Spectrums, für welche die Substanz einen von 0 verschiedenen Absorptionscoefficienten hat, eine Verdunkelung beobachten, und wird auch ganz roh schätzen können, wie viel des einfallenden Lichtes an der betreffenden Stelle absorbirt ist. Wenn man nun auf der Abscissenaxe die Wellenlängen aufträgt, auf den Ordinaten den geschätzten Lichtverlust in Procenten, und die zugehörige Curve construirt, so hat man eine Zeichnung des Absorptionsspectrums der betreffenden Schicht. Die Curve ist aber nur characteristisch für die grade angewandte Schichtdicke und Concentration. Sie sollte nach dem Lambertschen Gesetze unabhängig sein von der Lichtstärke des continuirlichen Spectrums; practisch ist aber letzteres nicht der Fall: unser Auge ist für kleine Intensitätsunterschiede am empfindlichsten bei einer gewissen mittleren Lichtstärke, unempfindlicher sowohl wenn das Licht schwächer, als wenn es stärker ist. Daher kommt es, dass sehr schwache Absorptionen unter Umständen nur bei einer ganz bestimmten Lichtstärke sichtbar werden, sonst aber völlig verschwinden können.

37. Die Absorptionscurven der festen und flüssigen Körper sind mit Ausnahme einiger weniger, — und dann besonders characteristischer — Fälle so beschaffen, dass die Curven nur ganz langsam steigen und fallen, d. h, die Absorptionscoefficienten benachbarter Spectralregionen sind nur wenig verschieden; ferner giebt es erfahrungsgemäss keine Wellenlänge, für welche der Absorptionscoefficient Null wäre, sondern er hat im ganzen Spectrum positive, wenn auch zum Theil sehr kleine Werthe, d. h. durch eine unendlich dicke Schicht aller Körper, auch der durchsichtigsten, wird alles Licht absorbirt.

Diese Umstände bewirken, dass die Absorptionsspectra der festen und flüssigen Körper mit Dicke und Concentration sehr veränderlich sind: an Stellen sehr schwacher Absorption wird dieselbe erst in dicken Schichten sichtbar, und es können so mit zunehmender Dicke neue Absorptionsbänder auftreten, oder schon vorhandene sich verbreitern; da die Verbreiterung meist ungleichmässig nach beiden Seiten ist, kann der Streif sich scheinbar verschieben. Andererseits wird an Stellen starker Absorption mit zunehmender Dicke die Absorption immer mehr eine vollständige werden, daher kleine Unterschiede in der Stärke der Absorption verschwinden. Wenn daher zwei Stellen sehr starker Absorption durch eine Stelle schwächerer Absorption getrennt sind, so kann man bei dünner Schicht zwei getrennte Absorptionsstreifen sehen, die bei dickerer Schicht zusammenfliessen. Ein Zahlenbeispiel möge das klarer machen. An drei benachbarten Stellen des Spectrums mögen bei der Dicke 1 durchgelassen werden: 99 %, 98 %, 99 %. Dann würden bei den Dicken oder Concentrationen 2, 3, 4 durchgelassen: 98, 96, 98; 96, 92, 96; 92, 84, 92. Nehmen wir an, dass wir die Absorption zu bemerken beginnen, wenn sie 4 bis 5 % beträgt, so würden wir bei der Schicht 1 noch gar keine Absorption sehen, bei der Schicht zwei an der mittleren Stelle grade sie zu bemerken anfangen, bei

der Schicht 3 wäre sie in der Mitte schon sehr deutlich, an den Seiten grade bemerklich, bei 4 hätten wir schon einen deutlichen Streifen in der ganzen Gegend.

Andererseits mögen an drei Stellen: 10%, 30%, 10% bei der Dicke 1 durchgelassen werden; wir hätten dann 2 deutlich getrennte Absorptionen. Wenn wir die Dicke 2 oder 3 herstellen, blieben übrig: 1, 9, 1; 0.01, 0.8, 0.01. Im zweiten Fall wurde also in der Mitte noch deutlich Licht durchgelassen, im dritten wäre practisch überall volle Dunkelheit, die beiden Absorptionsstreifen sind zusammengeflossen.

38. Man ersieht daraus, dass ein Absorptionsspectrum veränderlich ist, dass es noch nicht bekannt ist, wenn man es nur bei einer Dicke oder Concentration untersucht, sondern dass es bei verschiedenen Dicken zu beobachten ist. Manchmal begnügt man sich nun bei der Darstellung der Spectra damit, die Absorptionscurve für zwei oder allenfalls drei verschiedene Concentrationen zu zeichnen; so giebt z. B. Vogel[1]) für alkoholische Purpurinlösung und für Purpurin + Alaun die in Fig. 11 reproducirten Curven, wobei sich a auf concentrirte, b auf verdünnte Lösung bezieht. In der Figur sind die wichtigsten Fraunhoferschen Linien eingezeichnet.

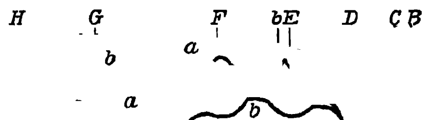


Fig. 11.

Man sieht aber leicht, dass dadurch noch ein sehr unvollkommenes Bild von der Veränderlichkeit der Spectra gewährt wird, das Spectrum muss vielmehr bei einer weit grösseren Anzahl genau bestimmter Concentrationen oder Dicken gezeichnet werden. Diese Nothwendigkeit hat nun zu einer ganz neuen Art der Darstellung der Absorptionsspectra geführt, welche namentlich von Hartley und seinen Mitarbeitern ausgebildet und mit Erfolg benutzt worden ist. Man zeichne in einen schmalen Streifen, dessen Abscissen die Wellenlängen oder Schwingungszahlen sind, die Grenzen der Absorption einer Lösung etwa von der Concentration 1 und gegebener Dicke durch verticale Linien ein; darunter füge man einen zweiten Streifen, in welchen die Grenzen für die Concentration etwa 0,9 gezeichnet sind, und noch weitere für die Concentrationen 0.8 0.7, 0.6 u. s. w. Die Grenzstriche werden in den einzelnen Streifen allmählich verschoben werden, desto langsamer, je geringer die Concentrationsänderung von Streif zu Streif ist. Die Verschiebung würde continuirlich werden, wir eine durch alle Streifen verlaufende Grenzcurve erhalten, wenn die Concentrationsänderung continuirlich vor sich ginge. Diese Grenzcurve kann man aber ohne Weiteres auch einzeichnen, wenn die Concentration sprungweise geändert worden ist. Es ist selbstversändlich, dass man statt der Concentration auch die Schichtdicke, oder beides ändern kann. Man beginnt z. B. mit der Normallösung und einer Schicht von 10 mm, geht dann auf 9, 8 . . . 1 mm. Diese

1) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse irdischer Stoffe. Erste Aufl. p. 227; Nördlingen bei Beck. 1877.

Schicht absorbirt ebensoviel wie 10 mm einer $^1/_{10}$ normalen Lösung. Man fährt nun fort mit 9, 8 .. 1 mm der $^1/_{10}$ normalen Lösung, dann kommt eine $^1/_{100}$ normale Lösung u. s. w., bis schliesslich die Absorption überall verschwunden ist. Die Curven haben also als Ordinaten die Wellenlängen oder Schwingungszahlen, als Abscissen die Concentration oder Schichtdicke. Die so entstehenden Curven sind äusserst characteristisch. Ich gebe in Fig. 12. die Curve, welche Hartley für Chinon publicirt hat. Als Abscissen sind hier die Schwingungszahlen, also die reciproken Wellenlängen aufgetragen, als Ordinaten die Schichtdicken. In dem oberen Abschnitt ist eine Lösung angewandt, welche ein Milligramm-Molecel in 100 ccm Lösung enthält bei einer Schichtdicke von 5.4 mm. Die Dicke nimmt ab bis 1 mm. Daran setzt sich der zweite Abschnitt, der mit 5 mm Dicke aber ein Fünftel der Concentration beginnt. Es geht wieder herunter bis zu 1 mm Dicke und dann folgt im untersten Abschnitt die Absorption einer abermals auf das Fünffache verdünnten Lösung, welche somit 1 Milligramm-Molecel in 2500 ccm enthält; hier sind, um die Figur nicht zu lang werden zu lassen, die Ordinaten in $^1/_5$ der bisherigen Grösse gezeichnet.

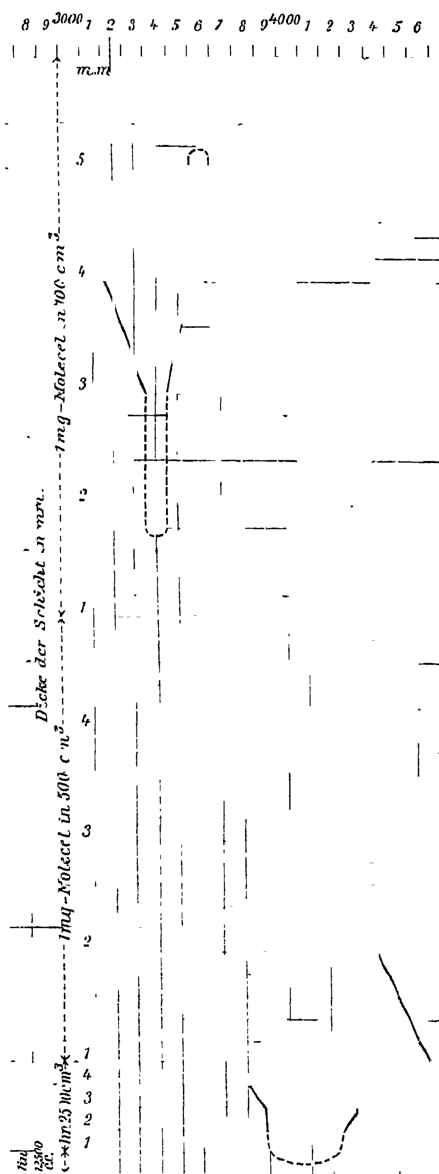


Fig. 12.

Die Figur zeigt das Verhalten des Chinons bei jeder Concentration: Anfangs werden die kürzeren Wellen bis zur Schwingungszahl 3100 vollständig absorbirt. Mit abnehmender Schichtdicke weicht die Absorptionsgrenze nach kürzeren λ zurück, dann spaltet sich die Absorption, bei 3600 wird Licht durchgelassen. Es ist also jetzt ein Absorptionsband von 3150 bis 3550 und continuirliche Absorption von 3650 vorhanden. Das Absorptionsband wird enger, verschwindet schliesslich bei der Dicke von 1.4 mm und es bleibt nur continuirliche Absorption von etwa 3750 an übrig. Wird die Schicht-

dicke noch kleiner — oder ihr entsprechend die Concentration —, so beginnt die continuirliche Absorption erst bei 3800; nun beginnt sich wieder ein Absorptionsband abzuspalten, von 3800 bis 4400, welches langsam schmaler wird, schliesslich verschwindet, und nun ist nur noch continuirliche Absorption von 4650 an übrig.

Eine solche Curve zeigt sehr evident, wie wenig die gewöhnlich gezeichneten Absorptionsspectra besagen; je nach der Schichtdicke oder Concentration kann man die verschiedensten „Absorptionsspectren" für Chinon angeben, und man darf sich daher nicht wundern, wenn man wirklich für denselben Stoff von verschiedenen Beobachtern ganz abweichende Angaben findet. Da gewöhnlich weder Schichtdicke noch Concentration angegeben werden, sind solche Beobachtungen in vielen Fällen nahezu werthlos.

Auch solche Darstellung, wie die von Hartley, ist im Grunde noch recht unvollkommen. Die Grenze, wo die Absorption beginnt, ist ja im Allgemeinen wegen der langsamen Veränderlichkeit des Absorptionsvermögens mit der Wellenlänge nicht genau zu bestimmen, sie hängt unter Anderem von der Helligkeit des einfallenden Lichtes ab, wie schon oben bemerkt. Dazu kommt noch, dass die Curve keinen genauen zahlenmässigen Aufschluss über die Stärke der Absorption an den verschiedenen Stellen des Spectrums giebt[1]), so dass sie schwer gestattet, sich eine Vorstellung über das wirkliche Aussehen des Spectrums unter bestimmten Bedingungen zu machen. Die einzige Methode, welche erschöpfende Auskunft über Alles giebt, ist also die photometrische Durchmessung des Spectrums, da sie für jede Concentration und Schichtdicke die Berechnung des in jeder Spectralregion übrig bleibenden Lichtes gestattet.

Wenn somit die Hartleyschen Curven nicht vollkommen sind, so sind sie doch den früher, — und auch heute noch, — üblich gewesenen einfachen Absorptionscurven, wie sie z. B. durch Fig. 11 repräsentirt sind, unendlich überlegen. Das Absorptionsspectrum soll doch ein Characteristicum für den betreffenden Stoff bilden. Bei der Unzahl solcher Stoffe, — man denke nur an die organischen Farbstoffe, — und bei der Veränderlichkeit ihrer Spectra erfüllt aber das gewöhnliche Absorptionsspectrum diesen Zweck äusserst mangelhaft. Es wäre in der That nicht schwer, vielfach ein halbes Dutzend Farbstoffe anzugeben, die bei passend gewählter Concentration so weit identische Spectra geben, dass man sie nicht unterscheiden könnte, während dieselben Stoffe bei anderen Concentrationen wesentlich verschieden sein können. In solchen Fällen würden die Hartleyschen Curven keinen Zweifel über die Verschiedenheit der Stoffe lassen.

Man sollte daher viel mehr, als es heute üblich ist, Hartleys Beispiel folgen. Wenn es sich um Vergleich der Absorptionsspectra verschiedener Stoffe

1) Eine gewisse Angabe über die Stärke der Absorption liegt allerdings in der Grenze der Verdünnung, die angewendet werden kann, bevor die Absorption an einer Stelle des Spectrums verschwindet.

handelt, wird man zweckmässig von gleichconcentrirten Normallösungen ausgehen, also z. B. 1 mg-Molecel in 20 cm^3 des Lösungsmittels lösen.[1]) So verfährt Hartley; da er als Abscissen in der Regel Schwingungszahlen verwendet, nennt er die Curven: moleculare Schwingungscurven.

In neuester Zeit empfehlen Baly und Desch[2]) statt der Concentration oder Schichtdicke die Logarithmen derselben als Ordinaten der Curven zu benutzen. Das scheint in der That sehr empfehlenswerth.

39. Die Veränderlichkeit des Absorptionsspectrums ist natürlich längst bekannt, ebenso wie die Nothwendigkeit der Untersuchung bei verschieden dicken Schichten. Solche Untersuchungen hat zuerst J. Müller[3]) ausgeführt, und kleine Zeichnungen für die characteristischen Curven einiger Substanzen gegeben, von welchen ich ein paar in Fig. 13 reproducire. Auf der x-Axe sind nicht Wellenlängen, sondern die Spectralfarben von Roth bis Violett angegeben. Die Curven sollen darstellen: 1) Karmin, 2) Rhodaneisen in ätherischer Lösung, 3) in wässriger Lösung, 4) grüne Tinte, 5) Chromalaun, 6) schwefelsaures Kupferoxydammoniak.

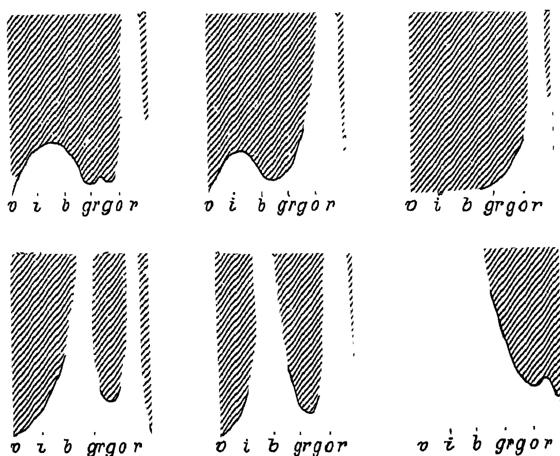


Fig. 13.

Da die Herstellung der Curven mühsam ist, eine ganze Anzahl von Zeichnungen oder besser Photographien voraussetzt, hat man oft versucht, sie mit einem Schlage zu erhalten.

Ångström[4]) und Gladstone[5]) haben zuerst die absorbirende Flüssigkeit in ein prismatisches Hohlgefäss gefüllt und so vor den Spalt gesetzt, dass die brechende Kante horizontal stand, wenn der Spalt des Spectroscops sich vertical befindet. Dann durchdringt das einfallende Licht von oben nach unten zunehmende Dicken, und man sieht direct im Spectrum die besprochenen Curven. Gladstone hat in der citirten Abhandlung eine ganze Anzahl von Abbildungen.

---

1) Eine ausführliche Darstellung dieser Methode von Hartley selbst sehe man in Kap. III, wo sich auch zahlreiche Beispiele finden.

2) E. C. C. Baly and C. H. Desch, Trans. Chem. Soc. **85.** p. 1029—1041 (1904).

3) J. Müller, Prismatische Zerlegung der Farben verschiedener Flüssigkeiten. Pogg. Ann. **72.** p. 76—82 (1847).

4) A. J. Ångström. Ueber die grüne Farbe der Pflanzen. Pogg. Ann. **93.** p. 475—480 (1854).

5) J. H. Gladstone, On the colour of salts in solution, each constituent of which is coloured. Phil. Mag. (4) **14.** p. 418—423 (1857).

Ganz denselben Vorschlag macht später Govi[1]), während Gibbs[2]) eine erhebliche Verbesserung anbringt: die prismatische Flüssigkeitsschicht wirkt ablenkend auf das einfallende Licht, was namentlich störend wird, wenn ihr Brechungsexponent gross ist. Gibbs verbindet mit dem prismatischen Absorptionsgefäss ein zweites von gleicher Gestalt mit der brechenden Kante nach unten, welches mit dem reinen Lösungsmittel gefüllt ist.

Dieselbe Einrichtung ist später noch oft als neu beschrieben worden, z. B. von Tumlirz[3]), Hodgkinson[4]) u. A. F. Melde[5]) macht noch zwei andere unbrauchbare Vorschläge: man solle in ein Gefäss die concentrirte Lösung giessen, darüber vorsichtig das Lösungsmittel; dann bilde sich durch Diffusion eine Schicht, in welcher von unten nach oben die Concentration abnimmt. Der Vorschlag ist unbrauchbar, weil man die Concentration in verschiedener Höhe nicht kennt. Noch viel schlechter ist der andere: man solle die Flüssigkeit in einem cylindrischen Rohr auf die Centrifugalmaschine setzen; bei Rotation steigt die Lösung am Rande in die Höhe und wird nach oben immer dünner.

Aus derartigen Curven in keilförmigen Gefässen kann man schon ausser der Lage der Absorptionsstreifen eine ganze Anzahl von Thatsachen ablesen. Wenn z. B. die Grenze eines dunklen Bandes von oben nach unten parallel dem Spalt verläuft, so sagt das, dass die Grenze des Absorptionsstreifens sich mit der Concentration nicht ändert. Ist die Grenze eine geneigte Gerade, so heisst das, dass die Grenze des Absorptionsstreifens proportional der Concentration verschoben wird, wobei der Proportionalitätsfactor von der Neigung der Geraden abhängt. Andererseits kann die Grenzlinie gekrümmt sein, concav oder convex; das würde bedeuten, dass mit abnehmender Concentration der Absorptionsstreif anfangs schneller, dann langsamer zurückweicht, oder umgekehrt.

40. Will man dagegen verschieden dicke Schichten gesondert untersuchen, so sind auch dafür zahlreiche Vorrichtungen benutzt worden. Das Einfachste ist, dass man eine Reihe von Trögen mit verschiedener lichter Weite gebraucht. Man kann dieselben leicht herstellen, indem man aus einer Glasplatte von der gewünschten Dicke ein Stück ausschneidet, wie es Fig. 15

1) G. Govi, Sunto d'una nota intorno al assorbimento della luce. Cimento **19**. p. 116—121 (1864); siehe auch C. R. **85**. p. 1046—1049, 1100—1103 (1877).

2) W. Gibbs, Miscellaneous optical notices. Amer. J. (2) **50**. p. 45—54 (1870). Man kann sich sehr leicht den Apparat herstellen, indem man in ein gewöhnliches Absorptionsgefäss eine Glasplatte schräg gestellt einkittet, wie es die Fig. 14 in verticalem Querschnitt zeigt.

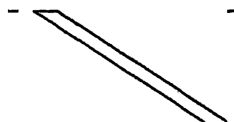


Fig. 14.

3) O. Tumlirz, Ueber eine Methode zur Untersuchung der Absorption des Lichtes durch gefärbte Lösungen. Wien. Anz. **18**. p. 165—166 (1882); Beibl. **7**. p. 895—896 (1882).

4) A. Hodgkinson, Absorption spectra and a method for their more accurate determination. Mem. and Proc. Manchester Soc. (4) **3**. p. 223—238 (1890).

5) F. Melde, Ueber einige physikalische Versuche und Hülfseinrichtungen. Zs. f. Instrkde. **3**. p. 388—392 (1883).

zeigt, und von beiden Seiten Glas- oder Quarzplatten ankittet oder anpress Zur Herstellung ausserordentlich dünner Schichten, wie sie für besonders star absorbirende Substanzen nöthig sind, kann man statt der Glasplatte Glimmeı platten nehmen, oder man kann die Flüssigkeit capillar zwischen zwei durc Glimmerblättchen getrennten Glasplatten aufsteigen lassen. — Für dickeı Schichten kann man in einen Trog von etwa 10 mm Weite Glasplatten vo 9, 8, 7 u. s. w. mm Dicke einlegen und dadurch die wirksame Schicht aı



Fig. 15.

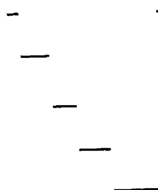


Fig. 16.

1, 2, 3 u. s. w. mm bringen. Es sind auch wohl Zellen nach Fig. 16 herge stellt worden, bei welchen die eine Wand stufenförmig zurückweicht.[1])

Jeder Beobachter hat sich hier seine eigenen kleinen Modificationen eı sonnen, auf die ich nicht näher einzugehen brauche. Dagegen seien noch zw Vorrichtungen erwähnt, bei welchen das Licht vertical durch die absorbirend Flüssigkeit geht: Melde[2]) benutzt ein Rohr, welches unten durch ein Seiteı rohr und Schlauch mit einem zweiten Gefäss in Verbindung steht. Durc Heben oder Senken des letzteren kan man die Flüssigkeitsschicht im Absorption gefäss beliebig dick machen. Durch zw unter und über dem Rohr angebracht Spiegel oder Reflexionsprismen wird de Lichtstrahlen horizontale Richtung gegebeı — Soret[3]) dagegen taucht in ein tiefer mit der Flüssigkeit gefülltes Gefäss, i welches das Licht von unten eintritt, ei durch Glasplatte unten verschlossenes leer

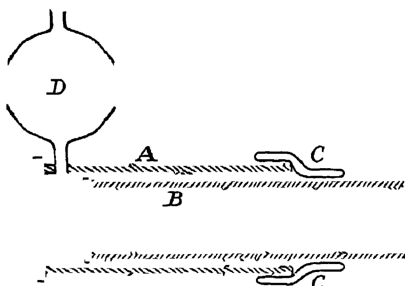


Fig. 17.

Rohr verschieden tief ein; auch so erreicht er, dass das aus dem leeren Rol austretende und dann horizontal gemachte Licht verschieden dicke Flüssi keitsschichten durchdrungen hat. Dieselbe Einrichtung trifft Schmidt.[4])

Eine recht zweckmässige Vorrichtung zur Herstellung verschied dicker Schichten beschreiben Baly und Desch[5]) Fig. 17: Zwei Glasröhren

1) Siehe z. B. A. Winter Blyth, J. chem. Soc. 75. p. 1162—1166 (1899).

2) F. Melde, Ueber einige physikalische Versuche und Hülfseinrichtungen. Zs. f. I strkde. 3. p. 388—392 (1883).

3) J. L. Soret, Recherches sur l'absorption des rayons ultra-violets par diverses su stances. Arch. sc. phys. et nat. (3) 9. p. 513—554 (1883).

4) Fr. Schmidt, Zs. f. analyt. Chem. 41. p. 430—431 (1902).

5) E. C. C. Baly and C. H. Desch, Trans. chem. soc. 85. p. 1029—1041 (1904).

und B werden an einem Ende mit einer Platte aus Glas oder Quarz verschlossen und in einander geschoben. Ein breites Gummiband C dichtet sie ab, ohne die Verschiebbarkeit zu hindern. Ein Gefäss D nimmt beim Einschieben des inneren Rohres die überflüssige Lösung auf. Auf B kann man eine Theilung anbringen, welche die Dicke der Schicht zwischen den Platten ablesen lässt.

Erwähnt sei noch, dass man manchmal die festen Körper auch in Form von Pulvern untersuchen kann. Entweder presst man sie dabei zwischen Glasplatten [1]), oder man bettet sie in Paraffin [2]) ein, von welchem man dann dünne Schichten abschneiden kann.

41. Ich habe schon wiederholt bemerkt, dass auch das Spectroscop von Einfluss auf das Aussehen des Spectrums ist. Sowohl seine Lichtstärke, als auch die Grösse der Dispersion kommen in Betracht; die Wirkungen beruhen auf der Unfähigkeit des Auges, sehr kleine Intensitätsunterschiede zu bemerken, wenn der Unterschied unter eine bestimmte, von dem Beobachter und seiner Uebung abhängige Grenze, etwa 1 %, sinkt, und von der Unfähigkeit, bei sehr schwachem oder sehr starkem Lichte Unterschiede wahrzunehmen, die bei einer mittleren Lichtstärke noch gut erkannt werden. Durch letzteren Umstand können sehr schwache Absorptionsbänder in einem lichtschwachen Instrument vollkommen verschwinden, und es kann die Grenze eines Bandes an anderer Stelle zu liegen scheinen, als bei einem lichtstärkeren Apparat. Grösser ist aber der Finfluss der Dispersion. Wenn in einem Bande die Absorption sehr langsam wächst, so wird bei wachsender Dispersion, wodurch das Bild des Bandes in die Länge gezogen wird, der Intensitätsunterschied zwischen benachbarten Stellen immer kleiner; es kann kommen, dass er unter die Grenze der Wahrnehmbarkeit fällt. Dann sind wir nicht mehr im Stande, das Dunkelheitsmaximum anzugeben, und wenn sich die Beobachtung auf die Grenze des Bandes bezieht, können wir diese Grenze, den Beginn der Absorption, nicht mehr erkennen. Ebenso können sehr schwache Banden ganz verschwinden. Je stärker der Abfall der Absorptionscurve ist, desto grössere Dispersion werden wir noch benutzen können, immer aber muss dieselbe dem grade untersuchten Spectrum angepasst werden. Da im Allgemeinen alle unsere Absorptionsspectra so beschaffen sind, dass die Grösse der Absorption sich langsam mit der Wellenlänge ändert, so folgt, dass man meist nur mit sehr geringer Dispersion wird arbeiten können, dass also ein Apparat mit einem Prisma gewöhnlich am günstigsten sein wird. Daraus ergiebt sich aber die unangenehme Folge, dass die Wellenlängenbestimmungen in Absorptionsspectren nur sehr rohe sein können. Man wird im Allgemeinen sehr zufrieden sein, wenn man die Grössen bis auf einige Å. sicher erhalten kann, die sich oft findenden Angaben bis auf 0,1 Å. sind meist illusorisch.

1) H. C. Sorby, Proc. Roy. Soc. **18**. p. 197—207 (1870), auch Phil. Mag. (4) **39**. p. 450—460 (1870).

2) W. J. Russell, Proc. Roy. Soc. **32**. p. 259 (1881).

42. Aus dem Besprochenen ergiebt sich [illegible] ist, wenn zur Characterisirung eines Absorptions[illegible] ganz allgemein üblich war, die Grenzen der Absorp[illegible]en; sie sind eben variabel mit der Dispersion [illegible] mit der Helligkeit der Lichtquelle [illegible] und Schichtdicke. Unveränderlich bleibt nur das Ma[illegible] Aber dies ist leider grade sehr schwierig zu messen [illegible] die Intensität sehr langsam variirt. Zu[illegible] Methoden vorgeschlagen worden. Man [illegible] des Bandes dafür setzen. Es ist klar, dass man [illegible] erhält, wenn das Band nicht symmetrisch ist, wie fast [illegible] die so ermittelte Lage mit dem Gesetz [illegible] ändert; jedes Prisma giebt dem Bande seine [illegible] nor-malen Spectrum, durch ein Gitter erzeugten, [illegible]

Wesentlich besser ist eine Methode [illegible] so weit verdünnen, resp. die Schicht so [illegible] eine Spur des Bandes übrig bleibt, die natürlich dem Ma[illegible] ent-spricht. Die Schwierigkeit ist nur die [illegible] Band sehr undeutlich zu sehen ist.

Am zuverlässigsten erscheint die Anwendung [illegible] man die Stelle stärkster Absorption scheinbar [illegible] Auch scheitert man aber auch hier an dem Umstande [illegible] Ab-sorption so langsam variirt, dass man [illegible] der photometrischen Methoden nicht [illegible] Vorschlag hat Laubenthal[2] folgende Methode [illegible] gleicher Intensität zu beiden Seiten des Ma[illegible] λ. Dann sucht man zwei näher dem Ma[illegible] Intensität und berechnet wieder das Mittel [illegible] symmetrisch, so werden beide Zahlen [illegible] Ma[illegible] er-geben, andernfalls liegt die zweite Zahl [illegible] man noch ein drittes und weitere Punktpaare [illegible] Mittelwerthe nähern sich einer Grenze [illegible] Wellenlänge hat man das Maximum.

In ähnlicher Weise verfährt H[illegible] Absorptionsgefäss, so dass die Absorption[illegible] breit sind, am andern verschwinden [illegible]

1) G. Krüss und S. Oeconomides, [illegible] den Absorptionsspectren organischer Verbindungen [illegible] 16 [illegible]
2) G. Laubenthal, Messungen im Absorptions[illegible] Ann. 7. p. 851—861 (1902).
3) Ganz ähnlich verfahren [illegible] 102 [illegible]
4) A. Hodgkinson, Absorption spectra [illegible] mination. Mem. and Proc. Manchester Lit. & Phil. Soc. 4. 9. p. [illegible]

Streifens durch grade Linien, bis sie sich schneiden; der Schnittpunkt giebt die Wellenlänge des Maximums. Er benutzt dazu ein besonderes Ocular, in welchem sich zwei beliebig verschiebbare Fäden befinden, welche als Tangenten an den Streif angelegt werden können.

Man erkennt aus dem Gesagten, dass Messungen im Absorptionsspectrum, so einfach sie aussehen, doch zu den schwierigsten Aufgaben gehören, wenn man Genauigkeit beansprucht. Im Character der Erscheinung selbst liegt es, dass grosse Genauigkeit ausgeschlossen ist, etwa wie bei den immer nur unsymmetrisch verbreiterten diffusen Linien der Emissionsspectra. Daraus erklärt es sich, dass für denselben Stoff so ausserordentlich verschiedene Angaben vorliegen, wie sich später im Einzelnen überall zeigen wird. Darum aber sind auch alle Schlüsse, welche aus der Lage von Absorptionsstreifen etwa gezogen sind, nur mit grösster Vorsicht aufzunehmen.

43. Bei der Darstellung der Absorptionsspectra hat man wohl versucht, das Bild, welches man im Spectroscop sieht, wirklich abzuzeichnen, d. h. ein continuirliches Spectrum, dessen einzelne Theile mehr oder weniger geschwächt sind. Einem sehr geschickten und geübten Zeichner mag das bis zu einem gewissen Grade gelingen, und man kann so recht schön aussehende Bilder erhalten. Aber diese Methode ist zu verwerfen, denn sie giebt zu doppelten Fehlern Anlass: der Zeichner muss die Intensitätsverhältnisse verschiedener Theile erst einmal schätzen und danach sein Bild schwärzen, wobei Fehler vorkommen. Dann muss jeder Benutzer wieder die Schwärzungen in Helligkeitsverhältnisse umsetzen, wobei er wieder Fehler macht. Es ist daher viel zweckmässiger, die geschätzten Grade der Dunkelheit direct durch eine Curve anzugeben, aus welcher wenigstens jeder spätere Benutzer eindeutig die Auffassung des Autors ablesen kann. Ein Beispiel einer solchen Curve ist schon in Fig. 11 gegeben: auf der Abscissenaxe trägt man die Wellenlängen auf — früher die Fraunhoferschen Linien —, auf der Ordinatenaxe den Grad der Dunkelheit oder die Menge des absorbirten Lichtes in Procenten. Vierordt empfiehlt statt dessen für die Zwecke der quantitativen Analyse das Absorptionsverhältniss.

Bei photographischer Fixirung des Spectrums erhält man natürlich ein Bild, aus dem sich jeder Benutzer die zahlenmässigen Resultate abzuleiten versuchen muss. Wendet man Sonnenlicht an, so geben die Fraunhoferschen Linien gleich die Wellenlängen; besonders dichte Liniengruppen aber, wie z. B. bei G, können leicht Absorptionsbanden vortäuschen, wo keine sind, oder namentlich dorthin fallende Bandengrenzen fälschen. Nimmt man als Lichtquelle einen festen glühenden Körper, z. B. Zircon, Auerlicht, Nernstlampe oder auch die positive Kohle der Bogenlampe, so photographirt man zweckmässig noch ein gut bekanntes Linienspectrum daneben, um die Wellenlängen zu erhalten.

44. Die richtige Wahl der Lichtquelle ist wichtig, aber schwierig. Mit Leuchtgassauerstoff erhitzter Kalk giebt ein continuirliches Spectrum, welches

bei 3000 Å. schon schwach ist; etwas weiter reicht im gleichen Falle Zircon weniger weit die Nernstlampe, noch viel schlechter ist der Auerbrenner. Der positive Krater der Bogenlampe reicht weiter; wenn Eder[1]) angiebt, das continuirliche Spectrum erstrecke sich bis 2530 Å, so bezieht sich das auf sehr lange Expositionszeit und die Wirkung ist äusserst schwach, wie die Photographien Eders zeigen; ich würde die Grenze auf höchstens etwa 2800 angeben. Dabei können noch die Kohle- und Cyanbanden recht störend werden In manchen Fällen kann man den Bogen sehr linienreicher Elemente verwenden; z. B. Salze von Uran geben im Bogen so linienreiche Spectren und dabei sind die Linien im Allgemeinen von so gleichmässiger Intensität, dass sie, namentlich bei etwas weiterem Spalt, wie ein gleichförmiger continuirlicher Grund bis zu λ 2250 Å wirken. Brennendes Magnesium reicht nach Eder etwa bis 2800 Å.

Für die kürzesten Wellenlängen, wo die genannten Lichtquellen versagen, also etwa unter 3000 Å., muss man Funkenlicht verwenden. Die Electroden werden so zu wählen sein, dass sie ein nahezu continuirliches Spectrum mit einer Anzahl characteristischer leicht erkennbarer Linien erzeugen. Man hat dazu Legirungen aus Cd, Sn, Pb, Al, oder auch noch mehr Metallen genommen; indessen tritt auch hier oft die Schwierigkeit auf, dass man in Zweifel ist, ob eine hellere Stelle von Absorption herrührt oder vom Fehlen genügender Emission, dass namentlich die Grenzen der Absorption nicht sicher erkennbar sind.

Diese Art der Photographie ist namentlich von Hartley vortrefflich ausgebildet worden. Indem er auf dieselbe Platte dicht unter einander eine grosse Anzahl schmaler Spectra photographirt, von welchen jedes folgende schwächerer Concentration oder dünnerer Schicht entspricht, erhält er direct die oben (S. 55) besprochenen characteristischen Curven. Die Fig. 18, deren Original ich Prof. Hartley verdanke, giebt ein ausgezeichnetes Beispiel einer solchen Aufnahme. Sie giebt das Spectrum von Naphtalin, von welchem ein Milligramm-Molecel in der neben jedem Streifen stehenden Anzahl Cubikcentimeter Alcohol gelöst ist, während die Schichtdicke, 5 mm, unverändert blieb. Die Figur wird gleichzeitig eine Vorstellung geben, wie schwierig es trotz ihrer Vollkommenheit ist, einwandsfrei die Absorptionscurve einzuzeichnen; das kann nur nach grosser Uebung geschehen.

Man erkennt daraus, dass ein Lichtquell mit continuirlichem Spectrum, welches bis zu den kürzesten Wellenlängen reicht, sehr erwünscht wäre. Schott[2]) hatte angegeben, dass starke Entladungen, welche durch eine sehr enge Capillare gehen, sehr helles Licht mit continuirlichem Spectrum geben, wenn die Capillare mit Gasen von Atmosphärendruck gefüllt sind. Andererseits theilt Schniederjost[3]) mit, er habe in einer Geisslerröhre mit Wasser-

1) J. M. Eder, Denkschr. Wien. Akad. **60**. p. 1—24 (1893). Auch: Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spectralanalyse, Wien 1904; p. 50—53 und Taf. II.

2) O. Schott, Wiedem. Ann. **59**. p. 768—772 (1896).

3) J. Schniederjost, Dissert. Halle 1904, bei Kämmerer & Co.

stoff ein continuirliches Spectrum von 380 bis 215 $\mu\mu$ erhalten. Beides hat Herr Friedrichs[1]) in meinem Institut versucht, und es zeigte sich, dass in der That ein Geisslerrohr mit enger Capillare, und mit Wasserstoff von etwa 1 mm Druck gefüllt, bei starken Entladungen ein continuirliches Spectrum giebt, welches etwa bis 210 $\mu\mu$ reicht. Freilich ist es sehr lichtschwach, so dass unverhältnissmässig lange Expositionszeiten nothwendig sind.

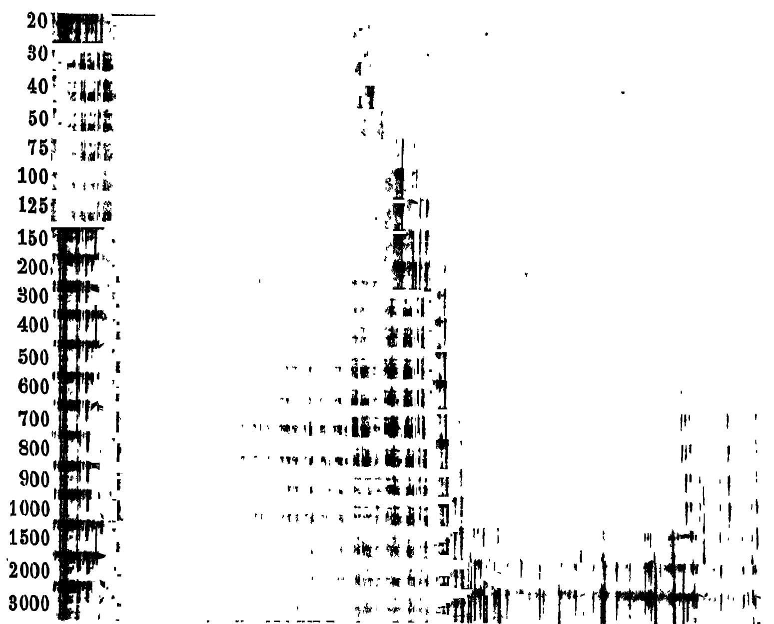


Fig. 18.

45. Einiges ist noch über die Beschreibung der Absorptionsspectra in Worten hinzuzufügen. Man pflegt die Stellen, wo Absorption beginnt oder endet, anzugeben, und die Lage des Maximums; ferner finden sich mitunter nähere Angaben über die Stärke der Absorption in den einzelnen Bändern, allenfalls auch eine Beschreibung der Art des Verlaufes der Absorptionscurve, wo sie schnell ansteigt, wo langsam und Aehnliches. Die Lage der interessirenden Punkte wird in neuerer Zeit natürlich allgemein durch die Wellenlängen bezeichnet. Früher pflegte man sie durch die benachbarten Fraunhoferschen Linien allerdings nur sehr roh anzugeben. Von Stokes[2]) ist eine viel gebrauchte Art der Bezeichnung eingeführt worden; er sagt z. B. das Maximum liege bei E 1/2 F oder bei F 4/5 G; das soll bedeuten, dass es von E um die Hälfte des Abstandes EF nach F zu liegt, oder von F um 4/5 des Abstandes FG nach G zu. Auch finden sich Bezeichnungen, wie Eb 1, was bedeuten soll, dass eine Wellenlänge gemeint ist, die ebensoweit jenseits b, wie E davor liegt.

1) W. Friedrichs, Dissert. Bonn 1905. Siehe auch V. Schumann, Smithon. Contr. 1413 (1903).

2) G. G. Stokes, On the change of refrangibility of light. Phil. Trans. 1852, II. p. 463—562 (1852). Siehe p. 478.

Später hat Vierrordt die Bezeichnung noch genauer gemacht, indem er sich den Abstand der benachbarten Fraunhofer schen Linien in 100 Theile getheilt denkt, und die Lage nach diesen Theilstrichen angiebt. So würden die vorigen Bezeichnungen lauten: E50F und F80G. Die Unbestimmtheit solcher Angaben liegt auf der Hand, wenn man es, wie gewöhnlich der Fall ist, mit prismatischen Spectren zu thun hat, da z. B. die Mitte zwischen E und F ganz verschiedenen Wellenlängen entspricht, je nach der Dispersionscurve des Prismas. Für ganz rohe Angaben aber genügt dies; die Gebrüder Krüss [1]) haben eine Tabelle berechnet, welche solche Bezeichnungen in Wellenlängen umzusetzen gestattet.

Sorby [2]) hat für sein Microspectroscop die Interferenzstreifen einer Quarzplatte [3]) benutzt. Er nimmt die Platte von 0,043 inch. Dicke, so dass die Interferenzstreifen an bestimmten Stellen im Spectrum liegen, die er angiebt. [4]) Die Streifen werden von 1 bis 12 nummerirt. Zur Beschreibung des Spectrums wendet er besondere Bezeichnungen an, nämlich es bedeutet:

. sehr wenig geschwächt; . . wenig geschwächt; ... mehr geschwächt;
— — ziemlich dunkel; sehr dunkel.

Als Beispiel sei seine Angabe für das Absorptionsspectrum des Farbstoffes der frischen Rothweinbeeren in Wasser und Citronensäure gegeben:

4 . . 4 $^1/_2$ — — 8 $^1/_2$ . . 11 — —

In Worten würde das besagen, dass die Absorption bei seinem Streifen 4, d. h. zwischen D und E, beginnt, schwach ist bis 4$^1/_2$, dann ziemlich stark bis 8$^1/_2$ zwischen F und G; dann folgt wieder schwache Absorption, bis bei 11, zwischen G und H, von Neuem starke Absorption einsetzt.

Statt der Interferenzstreifen des Quarzes, der schwer von genau entsprechender Dicke zu haben ist [5]), haben andere die Einschaltung einer Platte von Di-Glas oder gar eines Gefässes mit NO_2 vorgeschlagen.

Eine andere Bezeichnungsweise führt Hofmann [6]) ein, z. B.

λ 510 505 500 495 493
⟨ 17 42 5 ⟩ Max. 501

In der ersten Zeile stehen Wellenlängen, in der zweiten Anfang und Ende des Absorptionsbandes, sowie die Lage des Maximums, endlich in Procenten die zwischen den betreffenden Wellenlängen absorbirte Lichtmenge.

1) G. und H. Krüss, Kolorimetrie und quantitative Spectralanalyse. Hamb. bei L. Voss 1891. p. 288—291.

2) H. C. Sorby, Chem. News. **15.** p. 220—221 (1867); Quart. J. microsc. Sc. **9.** p. 358—383. (1869).

3) Siehe Bd. I, § 639, 648.

4) Nach Sorby (Quart. J. microsc. Sc. **9.** p. 358—383, 1869), soll nach seiner Scala sein: $A = \frac{3}{4}$, $B = 1\frac{1}{2}$, $C = 2\frac{3}{8}$, $D = 3\frac{1}{2}$, $E = 5\frac{1}{16}$, $b = 6\frac{3}{16}$, $F = 7\frac{1}{2}$, $G = 10\frac{5}{8}$.

5) Siehe z. B. R. Lankester, Quart. J. microsc. Sc. **9.** p. 296—299 (1869).

6) A. Hofmann, Ueber die Anwendung des Martens schen Polarisationsphotometers in der Spectroscopie. Photogr. Corr. **38.** p. 295—298 (1901).

In ganz ähnlicher Weise will Melde[1]) die Spectra beschreiben. Für die Stärke der Absorption nimmt er die Bezeichnungen v = vollständige Absorption, hd = halbdunkel, db = deutlich bemerkbar, kb = kaum bemerkbar. Bei Ablesung an willkürlicher Scala würde die Beschreibung eines Spectrums etwa so aussehen:

15 ⟨17—22⟩ 25, 36 ⟨37⟩ 38, 60 ⟨70—
hd db v

in Worten: ein halbdunkler Absorptionsstreif reicht von 17 bis 22, der nach beiden Seiten bis 15 resp. 25 verläuft; dann folgt ein schwacher Absorptionsstreif von 36—38, der bei 37 sein Maximum hat. Endlich beginnt bei 60 Absorption, die bei 70 vollkommen geworden ist und so bis ans Ende des Spectrums weiter geht.

Macagno[2]) beschreibt Spectra folgendermaassen:

Fuchsin	Safranin
5775 ⟨	5586 ⟨
5625		5460	
5490		5362	
5425 ⟨	5175 ⟨

Hier soll ⟨ die Grenzen der Absorption bezeichnen, der Strich steht neben den Wellenlängen, die das Maximum begrenzen.

Alle diese Vorschläge haben keine Annahme gefunden.

46. Ebensowenig Anklang haben im Allgemeinen die Versuche gefunden, die Arten der Absorption nach ihrem Character in verschiedene Klassen zu theilen. Vogel[3]) will vier Klassen unterscheiden, die er folgendermaassen definirt:

1. Die Absorption steigt von einem Punkte des sichtbaren Spectrums nach einer Seite an, so dass das eine Ende des Spectrums vollständig absorbirt wird: einseitige Absorption.[4]) Die grosse Mehrzahl der hierher gehörenden Körper absorbirt das blaue Ende.

2. Von einem Punkte des sichtbaren Spectrums wächst die Absorption nach beiden Seiten hin: zweiseitige Absorption.

3. Die Absorption steigt sehr allmählich an, um darauf innerhalb des sichtbaren Spectrums wieder abzunehmen: Schatten.[5])

4. Die Absorption steigt an gewissen Stellen plötzlich an, um ebenso schnell wieder abzunehmen: Absorptionsstreifen, die, wenn sie sehr eng begrenzt sind, Absorptionslinien genannt werden.

Diese Eintheilung hat darum so wenig Werth, weil sie viel zu oberfläch-

1) F. Melde, Ueber Absorption des Lichtes bei farbigen Flüssigkeiten. Pogg. Ann. **126**. p. 264—285 (1865).

2) J. Macagno, Chem. News. **43**. p. 169—170 (1881).

3) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse irdischer Stoffe. Nördlingen bei Beck. 1877. Siehe p. 209.

4) Man spricht in diesem Fall oft von „Endabsorption“.

5) Wenn eine Stelle stärkerer Absorption begrenzt ist durch eine solche, in der die Absorption langsam auf 0 abfällt, so braucht man oft die Bezeichnung: Halbschatten.

lich und unbestimmt ist. Auch dass sie sich nur auf das sichtbare Spectrum beschränkt, macht sie unbrauchbar; wir wissen, dass unter allen Umständen im Ultraviolett starke Absorption vorhanden ist, ebenso wahrscheinlich immer im Ultraroth; zweiseitige Absorption wäre also immer da. Ferner hängt es ganz von der Grösse der Dispersion ab, ob man von Schatten oder Absorptionsstreifen sprechen will.

Eine ganz ähnliche Eintheilung hat Melde[1]) vorgeschlagen: 1. einseitige Absorption nach Roth. 2. Einseitige Absorption nach Blau. 3. Zweiseitige Absorption. 4. Spectrum mit einem Absorptionsstreif. 5. Spectrum mit zwei Absorptionsstreifen u. s. w.

Ackroyd will drei Klassen: 1. Vollständige Absorption, 2. theilweise Absorption, 3. gar keine Absorption.

Es sind noch mehrere ähnliche Vorschläge gemacht, die offenbar gar keinen Werth haben, da sie nach rein äusserlichen Gesichtspunkten urtheilen wollen.

VIERTER ABSCHNITT.

Microspectroscope.

47. Ich will hier der Vollständigkeit halber auch die Verbindung des Spectralapparates mit dem Microscop besprechen, mich aber dabei ganz kurz fassen und nur die Principien der Constructionen, nicht ihre Einzelheiten anführen, für welche man in der citirten Litteratur nachlesen möge.

Es handelt sich hier darum, die Absorption microscopisch kleiner Objecte, z. B. der Chlorophyllkörner, der einzelnen Blutzellen oder winziger Flüssigkeitströpfchen zu untersuchen. Es sind im Wesentlichen alle Constructionen auf zwei verschiedene Typen zurückzuführen: entweder erzeugt man in der Ebene des durch das Microscop zu beobachtenden Objectes ein kleines Spectrum, dann kann das übrige Microscop unverändert bleiben; oder man lässt die das vergrösserte Bild des Objectes erzeugenden Strahlen durch ein Prisma hindurch gehen, verwandelt das Bild des Gegenstandes in ein Spectrum. Als Muster beider Typen kann man das Abbe-Zeisssche Instrument und das Sorby-Browningsche nennen.

Sorby hat beide Formen im Jahre 1865 zuerst besprochen. Sein erstes Instrument[2]) hatte unterhalb der Beleuchtungslinse für das Object einen Spalt, zwischen Spalt und Linse ein Prisma. Die Theile waren so orientirt, dass in der Objectebene das Spectrum entworfen wird. Im Ocular befand sich ein Micrometer, an welchem die Lage von Absorptionsstreifen abzulesen war. In demselben Jahr geht indess Sorby[3]) zu der zweiten Form über, indem er über dem Ocular ein gradsichtiges Prisma anbringt. Später[4]) ist das Instru-

1) F. Melde, siehe die eben citirte Abhandlung.

2) H. C. Sorby, Quart. J. of science. **2.** p. 198—215 (1865), auch Chem. News. **11.** p. 186, 194, 232, 316 (1865).

3) H. C. Sorby, Rep. Brit. Ass. 1865, Not. & Abstr. p. 29—30.

4) H. C. Sorby, Phil. Mag. (4) **34.** p. 144—166 (1867); Chem. News. **15.** p. 220—221 (1867).

ment erheblich verbessert und von Browning in London in den Handel gebracht: vor dem Ocular wird jetzt ein vollständiges kleines Spectroscop à vision directe angebracht, mit Spalt, Linse, fünftheiligem Prismenkörper. Die eine Hälfte des Spaltes ist durch ein Vergleichsprisma bedeckt, das Rohr des Spectroscops hat an der entsprechenden Stelle eine Oeffnung, so dass Licht einfallen kann. Vor dieser Oeffnung befindet sich ein Träger zum Festhalten von Platten, kleinen Trögen u. s. w., durch welche das Licht des Vergleichsspectrums hindurch gehen soll, und eine Beleuchtungslinse.

Zur Messung der Wellenlängen der Absorptionsstreifen empfiehlt jetzt Sorby seine Quarzplatte (§ 45). Später sind andere Methoden eingeführt: von der dem Auge des Beobachters zugekehrten letzten Fläche des Prismensystems wird Licht reflectirt. Dasselbe kommt von einem seitlich angebrachten kleinen Collimator, dessen Spalt mit Micrometer verschiebbar ist. Man kann so eine helle Lichtlinie über das Spectrum fortbewegen und ihre Stellung an der Schraube ablesen. Zeiss hat einfacher eine feine photographisch hergestellte Theilung an Stelle des Spaltes gebracht, wie sie sich im Vergleichsrohr des Kirchhoff-Bunsenschen chemischen Spectroscops befindet.

Preyer[1]) behilft sich ohne besondere Apparate: von einem Spectralapparat wird das Ocular abgenommen und derselbe so vor das Microscop gesetzt, dass das kleine von der Fernrohrlinse entworfene reelle Spectrum durch den Beleuchtungsspiegel direct auf das Object reflectirt wird. Stricker[2]) schaltet noch eine Linse zwischen beide Apparate, so dass von dem reellen Spectrum ein noch verkleinertes reelles Bild in der Objectebene entsteht. Dieselbe Einrichtung beschreibt Timiraesef[3]). — Merz[4]) construirt ein Spectrumocular nach dem Typus des Sorby-Browningschen Instrumentes.

1870 beschreibt Abbe[5]) eine Construction, bei welcher ein sehr vollkommenes Spectrum in der Objectebene entworfen wird. Dies Princip ist dann für die Abbe-Zeissschen Instrumente durchgeführt: der spectrale Apparat besteht aus Planspiegel zur Beleuchtung, Spalt, dessen Länge und Breite verändert werden kann, Collimatorlinse, gradsichtigem Prisma, Objectivsystem zur Entwerfung des Spectralbildes des Spaltes in der Objectebene. Es sind verschiedene solche Objectivsysteme vorhanden, welche je nach ihrer Brennweite verschieden lange Spectra erzeugen. Nach Engelmann[6]) haben sie zwischen A und E eine Länge von 0,236 oder 0,180 oder 0,092 mm, und doch kann man bei Anwendung von Sonnenlicht noch mehrere hundert Fraunhofersche Linien sehen. Eine Construction nach demselben Typus beschreibt auch Rol-

1) W. Th. Preyer, Arch. f. microsc. Anat. **2**. p. 92—101 (1866).
2) S. Stricker. Pflüger's Arch. f. ges. Physiol. **1**. p. 651—656 (1868).
3) C. Timiraesef, Ber. Chem. Ges. **5**. p. 328—329 (1872).
4) S. Merz, Rep. f. physic. Techn. **5**. p. 390 (1869).
5) E. Abbe, Jenaische Zs. f. Med. u. Naturw. **5**. p. 459—470 (1870); Gesammelte Abhandl. p. 1—13.
6) Th. W. Engelmann, Pflüger's Arch. f. ges. Physiol. **27**. p. 485—490 (1882).

lett.[1]) Engelmann[2]) kehrt wieder zu der anderen Form zurück und verwandelt das Instrument durch Anbringung eines Vierordtschen Doppelspaltes sogar in ein Microspectrophotometer. Er führt noch eine Neuerung ein, indem die Prismen durch Gitter ersetzt werden, und zwar durch solche von Thorp. Die genaueren Constructionsprincipien beschreibt Siedentopf[3]); derselbe verwendet dann[4]) auch das Gitter für den ersten Typus.

1) A. Rollett, Zs. f. Instrkde. **1**. p. 366—372 (1881).

2) Th. W. Engelmann, Zs. f. wiss. Microsc. **5**. p. 289—296 (1888); Siehe auch Onderzoek. physiol. labor. d. Utrechter Hoogeschool (3) **9**. p. 1—9 (1884).

3) H. Siedentopf, Berl. Ber. 1902. p. 706—710.

4) H. Siedentopf, Berl. Ber. 1902. p. 711—719.

KAPITEL II.

DIE VERÄNDERLICHKEIT DER ABSORPTIONSSPECTRA.

48. Bei der Emission des Lichtes pflegt man das Spectrum eines Elementes als unveränderliches Characteristicum desselben zu betrachten; im vorigen Bande ist ausführlich besprochen, dass diese Ansicht nur in beschränktem Maasse richtig ist, dass in Wahrheit das Spectrum mit zahlreichen noch unbekannten Bedingungen variirt. Das gilt namentlich vom Linienspectrum, das man den Schwingungen des Atoms zuschreibt; das Atom wurde daher wohl mit Unrecht für ein einfaches unveränderliches Gebilde gehalten. Die Bandenspectra schreibt man den Moleceln zu, und hier würde man eher geneigt sein, eine Veränderlichkeit zu erwarten. Aber merkwürdiger Weise scheint gerade das Bandenspectrum nahezu unveränderlich zu sein, es sind nur sehr wenige Fälle bekannt, wo auch bei ihm Veränderungen constatirt sind.

Auch für die Absorptionsspectra, die im Allgemeinen auf eine Wirkung der Moleceln, nicht der Atome zurückzuführen sein werden, können wir uns von vornherein auf eine gewisse Veränderlichkeit gefasst machen. Trotzdem findet man ziemlich allgemein angenommen, das Absorptionsspectrum einer Substanz sei recht unveränderlich, und es genüge, dass irgend jemand unter irgend welchen Bedingungen ihr Spectrum gemessen habe, um sie unter allen möglichen anderen Bedingungen wieder zu erkennen. Diese Ansicht ist aber ausserordentlich unrichtig: es giebt nichts Veränderlicheres als ein Absorptionsspectrum: ob ein Salz fest oder gelöst ist, in welchem Lösungsmittel es sich befindet, wie gross die Concentration ist, bei welcher Temperatur sich die Lösung befindet, alles das sind Umstände, welche das Absorptionsspectrum vollständig verändern können. Dabei ist die Veränderlichkeit ganz individuell, es haben sich bisher keine Regeln dafür aufstellen lassen, wie der eine oder andere Umstand wirkt. In sehr vielen Fällen wird man zweifellos chemische Aenderungen im Molecel annehmen können, und dann ist die Aenderung des Spectrums leicht verständlich. Allein oft ist es sehr schwierig zu sagen, welches der chemische Einfluss gewesen sei. Noch schwieriger wird die chemische Erklärung, wenn wir es mit Absorptionsspectren von Elementen zu thun haben, die wir fest, flüssig, gasförmig oder in Lösung untersuchen. Fast stets findet man dabei sehr erhebliche Aenderungen des Absorptionsspectrums.

49. Miller[1]) hat wohl zuerst eine Constanz der Absorption behauptet,

1) W. A. Miller, On the photographic transparency of various bodies and on the photographic effects of metallic and other spectra obtained by means of the electric spark. Proc. Roy. Soc. **12**. p. 159—166 (1862); Phil. Trans. **152**, II. p. 861—887 (1862).

indem er sagte, diejenigen Substanzen, welche in festem Zustande sehr durchlässig für kurze Wellen sind, seien es auch in ihren Lösungen, falls nicht das Lösungsmittel absorbirt. Auch sagt er, die Durchlässigkeit oder Undurchlässigkeit für kurze Wellenlängen hänge gar nicht von dem physikalischen Zustand ab, sondern sei constant, „a circumstance which proves that the property under consideration is intimately connected with the atomic or chemical nature of the body, and not merely with its state of aggregation". Dann hat Tyndall[1]) gesagt, jeder Körper absorbire in festem und in dampfförmigem Zustande genau gleich viel Wärme, wenn die Zahl der von den Strahlen getroffenen Moleceln gleich gross ist, d. h. wenn in beiden Fällen das Product aus Dichte und Dicke der Schicht das gleiche ist. In demselben Sinne behauptet Desains[2]), Aethyläther und Ameisenäther absorbirten flüssig und dampfförmig gleich viel.

Aber alle diese Angaben, so eingeschränkt dabei auch schon die behauptete Constanz der Absorption ist, halten genaueren Untersuchungen gegenüber nicht Stand. So findet z. B. Ångström[3]), dass flüssiges Wasser erheblich mehr absorbire, als die gleiche Menge Wasserdampf, und dasselbe ergiebt sich für Aethylen, Methan, Aether, Benzin, Schwefelkohlenstoff. Freilich findet Ångström, dass qualitativ, d. h. in Bezug auf die Lage der Absorptionsstreifen, die Constanz des Spectrums gewahrt sei; aber streng ist das auch nicht richtig, wie wir noch sehen werden.

Wenn man in der Litteratur nach Beispielen für Constanz des Spectrums sucht, so wird man nur ausserordentlich wenige, und dazu nicht einmal sehr sichere Fälle finden; ich will solche hier zusammenstellen. Kundt[4]) giebt an, die Absorptionsbanden der gasförmigen NO_2 seien auch in dem verflüssigten Gase zu sehen, nur sehr schwach; dieselbe Angabe findet sich bei Liveing und Dewar.[5]) Lommel[6]) findet, dass Farbstoffe in Lösung dasselbe Spectrum zeigen, wie in Gelatineblättchen, die so hergestellt werden, dass man Gelatine in dem Farbstoff löst und dünne Schichten davon eintrocknen lässt. Diese Identität scheint freilich sehr plausibel, wenn man annimmt, auch die feste

1) J. Tyndall, Researches on radiant heat. Phil. Trans. **154,** II. p. 327—368 (1864).

2) P. Desains, Recherches sur l'action absorbante que certains liquides volatils et leurs vapeurs exercent sur la chaleur venue d'une lampe à cheminée de verre. C. R. **64.** p. 1086—1088 (1867); Recherches sur l'absorption de la chaleur obscure. C. R. **65.** p. 406—408 (1867).

3) K. Ångström, Beiträge zur Kenntniss der Absorption der Wärmestrahlen durch die verschiedenen Bestandtheile der Atmosphäre. Wiedem. Ann. **39.** p. 267—293 (1890) nach Bih. till K. Svensk. Vet.-Ak. Handl. **15,** I. Nr. 9. Études de la distribution spectrale de l'absorption dans le spectre infra-rouge. Öfv. k. Vetensk-Ak. Förh. 1890. No. 7. p. 331—352.

4) A. Kundt, Ueber das Absorptionsspectrum der flüssigen Untersalpetersäure. Pogg. Ann. **141.** p. 157—159 (1870).

5) G. D. Liveing and J. Dewar, Note on the absorption spectra of oxygen and some of its compounds. Proc. Roy. Soc. **46.** p. 222—230 (1889).

6) E. Lommel, Gefärbte Gelatineblättchen als Objecte für das Spectroscop. Pogg. Ann. **143.** p. 656—657 (1871).

Gelatine sei gleichsam nur ein Schwamm, der in seinen Hohlräumen die Flüssigkeit unverändert enthält. Lommel bemerkt aber dabei, das Chlorophyll zeige so das Absorptionsspectrum der lebenden Blätter, nicht das der Chlorophylllösung; in der That sind diese beiden Spectra etwas verschieden. Auch Stenger[1]) sagt, in Gelatineblättchen finde man das Spectrum der Lösung.

Hannay und Hogarth[2]) wollen untersuchen, ob eine Salzlösung ihr Absorptionsspectrum unverändert beibehält, wenn man sie über die kritische Temperatur hinaus erhitzt. Sie finden, dass für Cobaltchlorid und ein Zersetzungsproduct von Chlorophyll mit Säuren in der That die Banden im Dampfe an derselben Stelle sichtbar sind, nur schwächer und unschärfer. Die letztere Angabe ist sehr merkwürdig, da fast immer Banden in Flüssigkeiten erheblich unschärfer sind, als in Dämpfen.

Ein interessantes, aber in der Deutung zweifelhaftes Beispiel liefert der Sauerstoff; gasförmig besitzt er bekanntlich zwei Arten von Absorptionsbanden: die mit A, B, α bezeichneten Banden des Sonnenspectrums, und eine Reihe anderer nicht in Linien auflösbarer, welche zuerst Janssen entdeckte; die Dunkelheit der letzteren nimmt nicht proportional der Dichte, sondern deren Quadrat zu. Beide Arten von Banden treten auch in flüssigem Sauerstoff auf, wie Olszewski[3]) und Liveing und Dewar[4]) fanden. Die A und B entsprechenden Banden der Flüssigkeit sind indessen nach Violett hin abschattirt, während sie im Gase ihre Kanten nach Violett hin kehren; auch ist die Wellenlänge des Maximums in der Flüssigkeit etwas grösser, als in dem Gase, so dass es nicht sicher scheint, ob die ungefähr gleiche Lage nicht nur zufällig ist.

Pauer[5]) untersucht einige organische Substanzen flüssig, dampfförmig und in Lösung in Bezug auf ihre Absorption im Ultraviolett. Er findet, dass in manchen Fällen die Spectra dieselben bleiben, nur dass im Dampf scharfe Linien auftreten, während in der Lösung und in der Flüssigkeit unscharfe Bänder sichtbar sind. So giebt er z. B. für Benzol flüssig, gelöst in Alcohol, und als Dampf folgende Zahlen in $\mu\mu$:

---

1) Fr. Stenger, Ueber die Gesetzmässigkeiten im Absorptionsspectrum eines Körpers. Wiedem. Ann. **33**. p. 577—586 (1888).

2) J. B. Hannay and J. Hogarth, On the solubility of solids in gases. Proc. Roy. Soc. **30**. p. 178—188 (1880).

3) K. Olszewski, Ueber das Absorptionsspectrum des flüssigen Sauerstoffs und der verflüssigten Luft. Wien. Sitz. Ber. **95**, II. p. 257—261 (1887), auch Wiedem. Ann. **33**. p. 570—575 (1888). Ueber das Absorptionsspectrum und über die Farbe des flüssigen Sauerstoffs. Wiedem. Ann. **42**. p. 663—665 (1891).

4) G. D. Liveing and J. Dewar, Notes on the absorption spectra of oxygen and some of its compounds. Proc. Roy. Soc. **46**. p. 222—230 (1889). On the spectrum of liquid oxygen, and on the refractive indices of liquid oxygen, nitrous oxide, and ethylene. Phil. Mag. (5) **34**. p. 205—209 (1892). G. D. Liveing, Liquid oxygen. Science **20**. p. 169—170 (1892).

5) J. Pauer, Absorption ultravioletter Strahlen durch Dämpfe und Flüssigkeiten. Wiedem. Ann. **61**. p. 363—370 (1897).

Flüssigkeit	Lösung	Dampf
263—260	262 —259	261.3—259.2
257—254	256 —253.5	255.0—252.8
251—248.5	250.5—248	248.8—246.7
245—242	244 —242	244.5—241.2
239—236	238 —236	237.7—236.2

Im Dampf bestehen die Banden aus regelmässig gelagerten Linien, zwischen den Banden sind noch einige Absorptionslinien sichtbar. Wie die Zahlen zeigen, liegen die Banden nicht an genau derselben Stelle, sondern rücken von der Flüssigkeit zum Dampf nach kürzeren Wellenlängen. Aehnliches zeigt sich auch bei Toluol, Xylolen und Benzolen. Bei CS_2 giebt die Lösung in Alcohol 329—300, die Flüssigkeit 332—302, der Dampf zahlreiche Linien zwischen 330 und 298.2.

50. Bei Weitem das interessanteste Beispiel für die Möglichkeit der Constanz der Molecularstructur liefert uns das Molecel H_2O. Flüssiges Wasser[1]) zeigt im Ultraroth eine Reihe von Absorptionsbanden, deren ungefähre Wellenlängen nach Paschen sind:

$1.4\,\mu$, $2.0\,\mu$ $2.9\,\mu$, $4.7\,\mu$, $6.1\,\mu$.

Nach Saunders[2]) sollen dieselben Streifen im Eise sichtbar sein. Paschen findet sie auch als Absorptionslinien des Wasserdampfes, nämlich

$1.4\,\mu$ $1.9\,\mu$ $2.6\,\mu$ $5.2-6.1\,\mu$, $6.5-8.3\,\mu$.

Endlich zeigt der Wasserdampf, sowohl wenn er fertig gebildet erhitzt wird, als auch der in Flammen durch Verbrennung entstehende Wasserdampf bis herauf zur Temperatur der Knallgasflamme in Emission dieselben Banden, nämlich:

$1.44\,\mu$, $1.9\,\mu$ $2.7\,\mu$, $4.8-6.2\,\mu$ $6.2-8.5\,\mu$.

Von den tiefsten Temperaturen an bis hinauf zu etwa 2000° C. bleibt also die Absorption und Emission mit kleinen Verschiebungen dieselbe, trotzdem der Körper dabei alle Aggregatzustände durchläuft.[3])

Eine Untersuchung von Wood über J und Br oberhalb der kritischen Temperatur sei hier nur erwähnt.[4])

51. Ich habe damit die wesentlichsten Beispiele, welche ich für Unveränderlichkeit des Absorptionsspectrums einer Substanz gefunden habe, angeführt, und man wird zugeben, dass das Resultat äusserst dürftig ist. Im Allgemeinen sind dagegen mit Aenderung des Aggregatzustandes, mit Lösung in verschiedenen Mitteln, mit Aenderung der Temperatur tiefgehende Aenderungen

1) Eine Zusammenstellung aller Resultate über die Absorption durch Wasser und die zugehörige Litteratur siehe weiterhin.

2) F. A. Saunders, On the absorption of ice in the ultra-red. Johns Hopkins Univ. Circ. **18**. No. 180. p. 58—59 (1899).

3) F. Paschen hebt Wiedem. Ann. **52**. p. 209—237 (1894) auf p. 220 einige Unterschiede zwischen der Absorption durch Wasserdampf und flüssiges Wasser hervor, welche aber nicht sämmtlich vorhanden sind. Vergl. Kap. IV.

4) R. W. Wood, Zs. f. physik. Chem. **19**. p. 689—695 (1896).

des Absorptionsspectrums, sowie der Fluorescenz verbunden, auch in solchen Fällen, wo man eine chemische Veränderung des Molecels nicht annehmen kann. Stenger[1]) hat versucht, manche Aenderungen des Spectrums durch physikalische Veränderung des Molecels zu erklären. Er nimmt an, das Molecel könne in sehr verschiedener Grösse existiren; es sei am grössten im festen Zustand, zerfalle, werde „disgregirt" beim Schmelzen oder Lösen, noch mehr beim Uebergang in den dampfförmigen Zustand. Auch das Lösungsmittel habe Einfluss, und zwar scheint er anzunehmen, dass die Disgregation desto weiter gehe, je löslicher die Substanz ist; ebenso soll die Disgregation mit abnehmender Concentration zunehmen. Moleceln von verschiedener Grösse aber sollen in Bezug auf die Absorption wie verschiedene Moleceln wirken. Er meint den Satz aussprechen zu können; „Das Absorptionsspectrum ist characteristisch für einen Körper von gegebener chemischer Zusammensetzung, wenn man ihn nur stets unter Bedingungen vergleicht, wo die Molecularaggregation die gleiche ist. Die Aenderung des Aggregatzustandes ist ohne Einfluss, wenn sie die Disgregation nicht ändert."

Stenger sucht diese Anschauung durch Versuche zu stützen, von denen ich einige anführen will: Magdalaroth zeigt wesentlich verschiedene Spectra in Alcohol und in Wasser, Benzol, Toluol, Xylol u. s. w. Stenger führt das darauf zurück, dass der Farbstoff sich nur in Alcohol gut löst. Erhitzt man die wässrige Lösung, so soll ihr Spectrum dem in Alcohol ähnlich werden, weil die Disgregation zunimmt. Ebenso soll das Spectrum der Lösung in Toluol und den anderen Flüssigkeiten in das der alcoholischen Lösung übergeführt werden können durch Zusatz kleiner Mengen von Alcohol. Ferner hat H. W. Vogel[2]) angegeben, dass viele Farbstoffe fest und in Lösung ein ganz verschiedenes Spectrum geben. Stenger zeigt, dass Magdalaroth und Eosin in Gelatinehäutchen eingetrocknet das Spectrum der Lösung haben, weil „die Bildung der complicirten Molecularaggregate, wie sie der reine feste Farbstoff besitzt, durch die vorhergegangene Lösung und nachherige Fixirung der Theilchen in dem erstarrenden Medium verhindert ist".

Endlich wird Jod angeführt, welches in Schwefelkohlenstoff violett, wie im dampfförmigen Zustand, in Alcohol braun gefärbt ist. E. Wiedemann[3]) hat dies zuerst durch verschiedene Grösse der Moleceln erklärt und diese Annahme durch die Beobachtung gestützt, dass bei starker Abkühlung, welche eine Aggregation der Moleceln fördern soll, die Lösung in CS_2 braun wird.

Ich will gern zugeben, dass die Stengersche Annahme einige Wahrscheinlichkeit für sich hat und in manchen Fällen, namentlich bei Aenderung des Aggregatzustandes, zutreffen mag. Aber sie nützt wenig; erst wenn man nachweisen könnte, dass in den genannten Beispielen wirklich eine Disgregation

1) Fr. Stenger, Ueber die Gesetzmässigkeiten im Absorptionsspectrum eines Körpers. Wiedem Ann. 33. p. 577—586 (1888).
2) H. W. Vogel, Untersuchungen über Absorptionsspectra. Berl. Mon. Ber. 1878. p. 409—431.
3) E. Wiedemann, Optische Notizen. Sitzber. phys. medic. Soc. Erlangen 1887.

auftritt, und namentlich, wenn man zeigen könnte, dass die Disgregation grade in der beobachteten Weise wirken muss, würde die Hypothese wesentlichen Nutzen bringen.

Dass die angeführten Versuche sich auch anders deuten lassen, sei nur nebenbei bemerkt: so wird das Spectrum der Toluollösung bei Zusatz von Alcohol dem der Alcohollösung darum ähnlich werden können, weil der Alcohol dem Toluol den Farbstoff entzieht, so dass wir wirklich eine alcoholische Lösung haben. Für Aenderung der Moleculargrösse ist also mit dem Versuch gar nichts bewiesen. Ebenso haben die Erscheinungen am Jod neuerdings eine ganz andere Deutung gefunden, welche an anderer Stelle besprochen wird.

52. Fragen wir uns, welche Aenderungen können überhaupt vorkommen, die Aenderungen des Absorptionsspectrums, d. h. der Bewegung der absorbirenden Theilchen, bedingen, so werden wir etwa folgende als möglich aufzuzählen haben:

Bei Aenderung des Aggregatzustandes wird neben der soeben erwähnten Disgregation vielleicht auch der Abstand der Moleceln in Betracht kommen[1]), wenn es sich um den Uebergang vom fest-flüssigen in den dampfförmigen Zustand handelt. Bei den Emissionsspectren ist ausführlich erörtert, dass man annehmen kann, die Eigenschwingungen eines Molecels bilden sich frei aus, nur wenn dasselbe nicht unter äusseren Kräften steht, d. h. wenn es relativ weit von andern Moleceln entfernt ist, im verdünnten Gaszustand. Werden die Moleceln genähert, so dass ihre Wirkungssphären in einander eindringen, so hängen die Bewegungen nicht nur von inneren, sondern auch von äusseren Kräften ab und werden modificirt. Es kann dabei eine Verbreiterung der Linien eintreten, und in der That ist in manchen der wenigen Fälle, wo wir dasselbe Absorptionsspectrum von Dampf und Flüssigkeit haben, das letztere weit unschärfer oder das auflösbare Band des Dampfes in ein continuirliches verwandelt. Es werden aber wahrscheinlich noch tiefer gehende Aenderungen eintreten können.

Bei Herstellung von Lösungen in Wasser werden folgende Einflüsse in Betracht zu ziehen sein: 1. Es kann Disgregation eintreten (Stenger, Walter, Armstrong, Traube u. A.). 2. Es kann die Verdünnung in dem eben besprochenen Sinne wirken. 3. Es können sich Hydrate bilden. Das tritt in der That sehr oft ein; es giebt viele Fälle, wo wir dasselbe Salz fest als Hydrat und Anhydrid mit verschiedenen Absorptionsspectren kennen; bei Lösung des Anhydrids in Wasser erhalten wir dann das Spectrum des festen Hydrats. 4. Es kann die sogenannte Hydrolyse eintreten, d. h. das Molecel zerfällt unter Aufnahme von H_2O in die Basis und Säure. 5. Es tritt nach der Theorie von Arrhenius electrolytische Dissociation ein, d. h. das Molecel zerfällt in seine Ionen. Dieser Zerfall nimmt mit der Verdünung zu, bis schliesslich das gesammte Salz als solches verschwunden ist.

1) Siehe dazu E. Wiedemann, Untersuchungen über die Natur der Spectra. Wiedem. Ann. **5**. p. 500—524 (1878).

Bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel können 1. neue chemische Verbindungen eintreten, 2. und 3. können die bei Wasser unter 1 und 2 angeführten Wirkungen entstehen. Sie können aber andere Folgen hervorbringen, denn die Bewegungen eines Salzmolecels können anders modificirt werden durch ein Wassermolecel, als z. B. durch ein Alcoholmolecel. 4. Falls das Lösungsmittel wasserentziehend wirkt, wie z. B. absoluter Alcohol, können Hydrate in Anhydride überführt werden. 5. Es kann Hydrolyse eintreten. 6. Auch in anderen Lösungsmitteln als Wasser kann electrolytische Dissociation herbeigeführt werden.

Steigende Temperatur kann folgende Wirkungen ausüben: 1. die Geschwindigkeit der Moleceln wächst, und mit ihr kann die Amplitude der Schwingungen zunehmen. Das könnte eine Verbreiterung der Absorption hervorrufen. 2. Die Disgregation wird gefördert werden. 3. Der Abstand der Moleceln wächst, ihre gegenseitige Beeinflussung kann daher abnehmen. 4. Hydratbildung wird rückgängig gemacht oder verhindert, oder es können verschiedene Hydrate entstehen. 5. Die electrolytische Dissociation wird verändert, meist befördert.

Es lässt sich aus dieser Aufzählung erkennen, wie ausserordentlich complicirt die Verhältnisse sind, und wie schwer es in vielen Fällen sein wird, zu entscheiden, welcher Umstand eine beobachtete Wirkung hervorgebracht hat. Man findet in der That dieselben Erscheinungen von verschiedenen Autoren als Beweis für die verschiedensten Ansichten angeführt.

53. Wenn ich jetzt dazu übergehe, die Veränderungen in Absorptionsspectren im Einzelnen zu besprechen, so ist es natürlich nur möglich, überall einige besonders auffallende oder genauer studirte Fälle zu erwähnen. Um wenigstens etwas Ordnung in die unendliche Zahl von Beobachtungen zu bringen, will ich einzelne ändernde Einflüsse gesondert besprechen; zuerst soll die Wirkung des Lösungsmittels erwähnt werden, welche zum Theil in einer ganz geringen Verschiebung des sonst unverändert bleibenden Absorptionsspectrums besteht; hier werden wir eine chemische Einwirkung auf das Molecel schwerlich annehmen können. Dem gegenüber stehen Fälle, wo das Spectrum in verschiedenen Mitteln sehr stark verschieden ist. Dann sollen Fälle angeführt werden, wo verschiedene Salze desselben Stoffes verschiedene Spectra geben, und Fälle, wo die Beimischung eines zweiten absorbirenden Stoffes Aenderungen hervorruft. Ferner soll der Einfluss der Temperatur auf die Spectra besprochen werden, und endlich genauer auf die Erscheinungen an wässrigen Lösungen eingegangen werden, auf den Einfluss der Verdünnung u. s. w., kurz, um das Schlagwort von Ostwald zu gebrauchen, auf die „Farbe der Ionen".

Es wird sich dabei nicht vermeiden lassen, dass ich dieselben Beobachtungen an den verschiedenen Stellen von Neuem erwähne, dass die Aufklärung einer Beobachtung sich erst später findet, und sich herausstellt, dass sie an einer früheren Stelle zu Unrecht angeführt ist. Viele der Beobachtungen

werden wahrscheinlich auch falsch sein; aber ich kann mich nur an das vorliegende Material halten, und bin selbstverständlich nicht in der Lage, dasselbe experimentell nachzuprüfen.

A) Einfluss des Lösungsmittels.

54. Dass die Absorptionsstreifen desselben Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln etwas verschiedenen Wellenlängen entsprechen können, musste bemerkt werden, sobald man solche Spectra etwas genauer zu studiren anfing. Für den Blutfarbstoff, Chlorophyll und andere Stoffe haben es Preyer[1]), Kraus[2]) u. A. denn auch gefunden. Kraus meinte, mit wachsendem specifischem Gewicht des Lösungsmittels rückten die Streifen nach Roth hin, allein diese Annahme hält nirgends Stich. Erst Kundt[3]) fand eine halbwegs passende Erklärung, nachdem er durch die Entdeckung der anomalen Dispersion den nahen Zusammenhang zwischen Dispersion und Absorption kennen gelernt hatte. Er sagt, durch Ueberlegungen, welche er später angeben wolle, habe er gefunden, dass der Absorptionsstreifen desto mehr nach Roth rücken müsse, je grösser die Dispersion des Lösungsmittels an der betreffenden Stelle des Spectrums sei. Versuche an Chlorophyll und Cyanin liessen diese Regel ziemlich passend erscheinen, obgleich auch hier Abweichungen vorkamen.

Später hat Kundt[4]) ausgedehntere Messungsreihen veröffentlicht, die er in folgender Tabelle zusammenfasst:

Chlorophyll	Anilingrün	Cyanin	Fuchsin	Chinizarin	Eigelb
Aether	Methylalcohol	Methylalcohol	Wasser	Methylalcohol	Methylalcohol
Aceton	Aceton	Aceton	Methylalcohol	Aceton	Aceton
Alcohol	Alcohol	Alcohol	Aceton	Aether	Aether
Amylalcohol	Aether	Aether	Alcohol	Alcohol	Alcohol
Chloroform	Chloroform	Amylalcohol	Aether	Amylalcohol	Amylalcohol
Benzol	Amylalcohol	Ligroin	Chloroform	Chloroform	Ligroin
Cassiaöl	Ligroin	Chloroform	Amylalcohol	Toluol	Chloroform
CS_2	Toluol	Toluol	Ligroin	Benzol	Toluol
	Benzol	Benzol	Benzol	Cassiaöl	Benzol
	Cassiaöl	Cassiaöl	Toluol	SS_2	Cassiaöl
	CS_2	CS_2	Cassiaöl		CS^2
			SC_2		

Für jeden Farbstoff sind die Lösungsmittel so geordnet, dass die Absorption immer weiter nach Roth rückt. Man sieht sofort, dass im Grossen und

1) W. Preyer, Die Blutkrystalle. Jena 1871. Siehe p. 50.

2) G. Kraus, Zur Kenntniss der Chlorophyllfarbstoffe. Stuttgart 1872, siehe p. 53; A. Hagenbach, Pogg. Ann. **146.** p. 508—538 (1872). Siehe auch H. Morton, Chem. News. **26.** p. 199—201 (1872); H. C. Sorby, Proc. Roy Soc. **21.** p. 442—483 (1872).

3) A. Kundt, Ueber einige Beziehungen zwischen der Dispersion und Absorption des Lichtes. Pogg. Ann. Jubelband. p. 615—624 (1874).

4) A. Kundt, Ueber den Einfluss des Lösungsmittels auf die Absorptionsspectra gelöster absorbirender Media. Sitzber. Bayer. Akad. 7. p. 234—262 (1877); auch Wiedem. Ann. **4.** p. 34—54 (7878).

Ganzen die Reihenfolge überall die gleiche ist, aber überall kommen einzelne Abweichungen vor. Theilt man die Lösungsmittel in 4 Gruppen:

1. Methylalcohol, Aceton, Alcohol, Aether, zu denen wohl noch Wasser kommt,
2. Chloroform, Amylalcohol, Ligroin,
3. Toluol und Benzol,
4. Cassiaöl, Schwefelkohlenstoff,

so finden wohl Vertauschungen innerhalb der Gruppen statt, aber nicht von einer zur andern.

Kundt stellt sich nun die Frage, ob die Grösse der Brechung oder die Grösse der Dispersion der Lösungsmittel für die Verschiebung maassgebend ist, oder wie er es ausdrückt, ob die Constante a oder b der Dispersionsformel $\mu = a + \frac{b}{\lambda^2}$ den Ausschlag giebt. Eine Entscheidung aber lässt sich nicht treffen, da bekanntlich die beiden Constanten im Allgemeinen einander proportional sind. So spricht schliesslich Kundt seine „Regel" in der ziemlich unbestimmten Form aus: „Hat ein farbloses Lösungsmittel ein beträchtlich grösseres Brechungs- und Dispersionsvermögen als ein anderes, so liegen die Absorptionsstreifen einer in den Medien gelösten Substanz bei Anwendung des ersten Mittels dem rothen Ende des Spectrums näher als bei Benutzung des zweiten."

55. In demselben Jahre erscheint eine Abhandlung von Claes[1]), welcher die Verschiebungen der Streifen von Eosin, Magdalaroth, Cyanin, Chlorophyll, Fuchsin, Didym, Chinizarin untersucht. Die Lösungsmittel sind ziemlich die gleichen, wie bei Kundt, nur ist noch Terpentinöl und Nitrobenzol hinzugefügt. Da er die Lage der Streifen in Wellenlängen angiebt, will ich ein paar Zahlen anführen: Cyanin in Alcohol: 597 $\mu\mu$, in Aether: 599, in Benzol: 612, in CS_2: 623. Chlorophyll in Aether: 6680, in Alkohol: 6684, in Nitrobenzol: 6689, in Benzol: 6724, in Terpentinöl: 6733, in CS_2: 6754.

Bei der Untersuchung des Chlordidym, welches nur in Wasser löslich ist, setzte Claes Chlorzink oder Quecksilbernitrat zu und erreichte damit Aenderungen im Brechungsexponent des Lösungsmittels von 1.335 bis 1.474 für die D-Linien; eine Verschiebung der Didymlinien trat indessen nicht ein. Freilich will diese Beobachtung wenig sagen; denn das Lösungsmittel bleibt eben Wasser. Eine Verschiebung würde daher besagen, dass nicht nur das Lösungsmittel, sondern auch andere gleichzeitig gelöste Substanzen Einfluss haben; das aber hat Kundt nicht angegeben. Beim Magdalaroth ändert sich das Spectrum vollständig in den verschiedenen Lösungsmitteln. Beim Chlorophyll verhalten sich die Streifen, die in alcoholischer Lösung bei 668 $\mu\mu$ und bei 537 $\mu\mu$ liegen, etwas verschieden. Aber im Ganzen findet sich doch dieselbe Reihenfolge der Lösungsmittel, wie bei Kundt. Claes fügt noch eine Theorie

1) F. Claes, Ueber die Veränderlichkeit der Lage der Absorptionsstreifen. Wiedem. Ann. 3. p. 389—414 (1878).

der Erscheinung bei, welche ich nach der durchaus gerechtfertigten Kritik, die ihr Schuster[1]) zu Theil werden lässt, übergehen kann.

56. Im Gegensatz zu Claes findet H. Becquerel[2]) eine Verschiebung der Di-Linien mit verändertem Brechungsexponent, und zwar sogar, wenn letzterer nur durch verschiedene Concentration der Lösung hervorgebracht ist. Die stärkste Bande liege in einer wässrigen Lösung des Nitrats bei 5790, wenn der Brechungsexponent 1.4388 ist, bei 5745, wenn er 1.3454 ist. — Diese Angabe, dass die Lage der Absorptionsstreifen von der Concentration abhängt, ist sehr merkwürdig; denn von einer scheinbaren Verschiebung in Folge unsymmetrischer Verbreiterung kann nicht die Rede sein, da Becquerel ausdrücklich angiebt, er habe die Schichtdicken so gewählt, dass die Spectra identisch sein sollten.[3]) Ich habe nur eine analoge, wenn auch nicht so entscheidende Beobachtung bei Stöckl[4]) gefunden. Er bestimmt photometrisch die Extinctionscoefficienten von zwei Lösungen von übermangansaurem Kali in Wasser. Die erste enthält 0.003106 g auf 1 g Wasser, die zweite 1/5 davon. Aus den gegebenen Zahlen kann man die Lage der Absorptionsmaxima ungefähr ablesen; sie liegen bei

Lösung 1:	5645,	5415,	5220,	5060,	4875
Lösung 2:	5655,	5460,	5265,	5055,	4895.

Nach diesen Zahlen würden in der verdünnteren Lösung die Streifen nach Roth gerückt sein, entgegen der Becquerelschen Beobachtung. Wie weit aber die Zahlen zuverlässig sind, kann ich nicht beurtheilen. Der Autor selbst sagt über die Verschiebung kein Wort, er scheint sie also nicht als etwas besonders Merkwürdiges erkannt zu haben.

Stenger[5]) findet die Kundtsche Regel an Lösungen von Fluoresceïn Eosin und Magdalaroth im Allgemeinen richtig.

57. Eine gute Bestätigung fand die Kundtsche Regel, als H. W. Vogel die Möglichkeit entdeckte, photographische Platten für beliebige Farben empfindlich zu machen, indem man sie in Farbstofflösungen badet, welche jene Farben stark absorbiren. Dabei zeigte sich aber, dass die Platten immer für etwas längere Wellen empfindlich werden, als dem Absorptionsstreif der Lösung entspricht, und Vogel[6]) erklärt das durch die Thatsache, dass in der Platte der Farbstoff in Gelatine resp. Collodium mit grösserem Brechungsexponenten ein-

1) A. Schuster, The genesis of spectra. Rep. Brit. Ass. 1882. p. 120—143.

2) H. Becquerel, C. R. **102**. p. 106—110 (1886).

3) Dieser Angabe widersprechen durchaus die Beobachtungen und die publicirten Photographien von Liveing: Cambridge Phil. Trans. **18**. p. 298—315 (1899).

4) K. Stöckl, Messungen über die Dispersion und Absorption von Lösungen anomal brechender Substanzen bis zu grossen Verdünnungen. Inaug.-Diss. München 1900. Tübingen bei Laupp 1900.

5) F. Stenger, Wiedem. Ann. **28**. p. 201—230 (1886).

6) H. W. Vogel, Ueber die Beziehungen zwischen chemischer Wirkung des Sonnenspectrums, der Absorption und anomalen Dispersion. Ber. Chem. Ges. **7**. p. 976—979 (1874).

gebettet ist. Messungen von Eder[1]), der Verschiebungen zwischen 10 und 50 $\mu\mu$ findet, immer nach Roth hin, bestätigen Vogels Annahme. Acworth[2]) dagegen gelangt in einer sehr eingehenden Untersuchung zu abweichenden Resultaten: er misst für 23 verschiedene Farbstoffe die Lage des Absorptionsmaximums in der sensibilisirten Platte und die Lage des Empfindlichkeitsmaximums. Es zeigt sich, dass sie nicht übereinstimmen, sondern dass letzteres im Allgemeinen weit nach Roth hin verschoben ist. Danach soll die Erscheinung nichts mit der Kundtschen Regel zu thun haben. Messerschmitt[3]) macht ebenfalls Einwendungen.

58. Auch die neueren Untersuchungen haben die Kundtsche Regel im Allgemeinen nicht bestätigt. So untersucht v. Lepel[4]) 12 Farbstoffe in sieben verschiedenen Lösungsmitteln und schliesst, die Regel gelte nur theilweise. Pauer[5]) löst CS_2 in Alcohol, Chloroform, Benzol, Bromoform und findet, dass die bei $\lambda = 330$ $\mu\mu$ beginnende Bande mit dem Brechungsexponent nach Roth hin rücke, die Regel also gelte. Eine andere Bestätigung der Regel, die Pauer finden will, kann ich aber nicht anerkennen: er findet, dass für eine ganze Anzahl organischer Körper die Absorptionsbanden in dampfförmigem Zustand weiter nach Violett liegen, als wenn die Substanz flüssig oder in Lösung untersucht wird. Er sagt: „Da man jeden Körper als Lösung in sich selbst auffassen kann, so entspricht dies der geeignet erweiterten Kundtschen Regel." Wenn diese Auffassung berechtigt wäre, müssten sich die Absorptionslinien eines Dampfes verschieben, wenn man ihn mit H, mit Luft, mit sich selbst mischt, d. h. ihn dichter macht; davon ist aber doch keine Rede. Im Allgemeinen darf man eben überhaupt nicht die Absorptionsstreifen einer Flüssigkeit, auf welche die Kundtsche Regel sich allein bezieht, mit den Absorptionslinien eines Dampfes vergleichen.

Kundt[6]) selber freilich glaubte, dass seine Regel auch für die Linienspectra gelten müsse; er sagt: „Für die Gase, welche Absorptionsstreifen zeigen, wird in der That die obige Regel wohl ohne Ausnahme sein, da bei ihnen das specifische Brechungsvermögen eines Gemisches sich genau aus dem der Bestandtheile berechnen lässt. Es bleibt nur fraglich, ob, wenn man z. B. untersalpetersaures Gas mit verschiedenen anderen durchsichtigen Gasen mischt, die

1) J. M. Eder, Ueber die Wirkung verschiedener Farbstoffe auf das Verhalten des Bromsilbers gegen das Sonnenspectrum, und spectroscopische Messungen über den Zusammenhang der Absorption und photographischer Sensibilisirung. Wien. Ber. **92**, II. p. 1346—1372 (1885), Beiträge zur Photochemie und Spectralanalyse. Wien 1904, Abschnitt III. p. 26—40.

2) J. J. Acworth, Beziehung zwischen Absorption und Empfindlichkeit sensibilisirter Platten. Wiedem. Ann. **42**. p. 371—406 (1891).

3) J. B. Messerschmitt, Spectralphotometrische Untersuchungen einiger photographischer Sensibilisatoren. Wiedem. Ann. **25**. p. 655—675 (1885).

4) F. v. Lepel, Ueber die Aenderungen der Absorptionsspectra einiger Farbstoffe in verschiedenen Lösungsmitteln. Ber. Chem. Ges. **11**. p. 1146—1151 (1878).

5) J. Pauer, Absorption ultravioletter Strahlen durch Dämpfe und Flüssigkeiten. Wiedem. Ann. **61**. p. 363—379 (1897).

6) A. Kundt, Pogg. Ann. Jubelband p. 620 (1874).

Verschiebungen der Absorptionsstreifen so beträchtlich sind, dass sie bemerkt werden können." Er schliesst weiter, dass in derselben Weise sich auch die Emissionslinien verschieben müssten. Bekanntlich ist das aber nie beobachtet worden, bei den genauesten Messungen, deren Fehler unter ein Milliontel der Wellenlänge bleibt, ergiebt sich kein Unterschied, ob man das Element rein oder mit beliebigen anderen gemischt hat. Gänzlich verfehlt war daher der Versuch von H. W. Vogel[1]), nach der Kundtschen Regel die Verschiebungen der Sonnenlinien in Protuberanzen erklären zu wollen.

59. Ferner hat Deussen[2]) verschiedene Uranylsalze in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Die Verhältnisse sind sehr complicirt: die 10 Absorptionsstreifen verschieben sich in ganz verschiedenem Maasse, sie können sich theils nach grösseren, theils nach kleineren Wellenlängen hin bewegen, zwei Streifen können zusammenfliessen, oder einer sich spalten, kurz, das Spectrum kann unter Umständen ein wesentlich verändertes Aussehen erhalten, so dass die Aenderungen auch im nächsten Abschnitt aufgeführt werden könnten. Deussen schliesst, die Regel gelte für die schwer löslichen Salze, nicht für die leicht löslichen, bei welchen er das Entstehen von Verbindungen mit dem Lösungsmittel annimmt.

Sehr ausgedehnte Untersuchungen führt Katz[3]) aus, wobei er nicht nur die Lage der Streifen in verschiedenen Lösungen bestimmt, sondern auch ihre Intensität photometrisch misst. An einer grossen Anzahl von Farbstoffen, die in Alcohol, Chloroform, Amylalcohol, Wasser, Terpentinöl gelöst werden, zeigt sich, dass nur selten die Regel gilt; die verschiedenen Absorptionsstreifen desselben Stoffes können sich ganz verschieden verhalten: einzelne liegen in allen Lösungsmitteln an derselben Stelle, andere verschieben sich nach Roth oder nach Violett, es können auch ganz andere Spectra auftreten. Vor allem zeigt sich, dass die Intensität desselben Streifens ausserordentlich verschieden sein kann, es kommen Veränderungen bis auf das Zwanzigfache vor. Man kann freilich sagen, dass in diesen Fällen chemische Einflüsse evident sind, und daher die Kundtsche Regel nicht passen könne. Allein, da wir von den chemischen Wirkungen auf anderem Wege nichts erfahren, wäre das ein bedenklicher Ausweg; man müsste dann auf die Prüfung der Regel überhaupt verzichten, wenn man ihre Richtigkeit als Kriterium für ihre Anwendbarkeit nähme.

Das entscheidendste Urtheil aber fällt Formánek[4]), der eine ungeheure Anzahl von organischen Farbstoffen spectroscopisch untersucht hat. Er findet, dass unter 524 Stoffen nur 284 der Regel für die untersuchten Lösungsmittel

1) H. W. Vogel, Ueber Lockyers Dissociationstheorie. Berl. Ber. 1882. p. 905—907. Wiedem. Ann. **19**. p. 284—287 (1883).

2) E. Deussen, Ueber die Absorption der Uranylsalze. Wiedem. Ann. **66**. p. 1128—1148 (1898).

3) Katz, Inaug.-Dissert. Erlangen 1898.

4) J. Formánek, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spectroscopischem Wege. Zs. f. Farben- u. Textil-Chemie. **1**. (1902).

folgen, die übrigen nicht; bei diesen tritt entweder gar keine Verschiebung oder eine entgegengesetzte auf.

60. Es scheint nach allen diesen Angaben, dass zwar in der Kundtschen Regel ein richtiger Kern steckt, dass aber in zahllosen Fällen die nach ihr zu erwartende Wirkung durch andere Wirkungen verdeckt wird. Diese anderen Wirkungen sind im Allgemeinen unbekannt; es mögen meist chemische sein, das Entstehen von Aggregaten zwischen Lösungsmittel und Gelöstem; es mögen auch zum Theil physikalische sein, z. B. verschieden grosse Moleceln, nach der Anschauung von Stenger. Dann würde die Löslichkeit in Betracht kommen. Jedenfalls ist der Schluss zu ziehen, dass wir uns auf die Kundtsche Regel nicht in dem Sinne verlassen können, dass wir nach ihr vorhersehen können, wie das Spectrum eines bestimmten Stoffes in einem bestimmten Lösungsmittel aussehen wird, und nur dann hätte sie practischen Werth.

61. Kundt war, wie schon bemerkt, zu seiner Regel durch Ueberlegungen gelangt, die sich an den Zusammenhang zwischen Absorption und Dispersion knüpften; während er in der ersten Abhandlung sagt, er wolle diese Ueberlegungen später bringen, bemerkt er in der zweiten, da sich die Regel doch nicht bestätige, lohne sich die Mittheilung seiner Betrachtungen nicht. Von verschiedenen Seiten ist dann aber versucht worden, die Kundtsche Regel theoretisch zu begründen, und zwar auf Grund der electromagnetischen Lichttheorie. Knoblauch[1]) weist zuerst darauf hin, dass, wenn man die Moleceln als Hertzsche Resonatoren betrachtet, die Absorption also als electrische Resonanz, die Periode der Eigenschwingungen des Resonators von dem umgebenden Mittel abhängen. Die Schwingungsdauer eines kugelförmigen Resonators ist proportional der Wurzel aus der Dielectricitätsconstante des umgebenden Mediums, oder da die Dielectricitätsconstante proportional dem Quadrat des Brechungsexponenten ist, auch proportional dem Brechungsexponenten. In verschiedener Umgebung muss also die Schwingungsdauer oder die Wellenlänge zunehmen mit dem Brechungsexponenten der Umgebung, die Absorptionsstreifen müssen nach Roth rücken, wie es die Kundtsche Regel verlangt. Das kann aber nur gelten, so lange das Molecel unverändert bleibt, so lange nicht durch Disgregation, Dissociation oder chemische Einwirkung ein anderes schwingungsfähiges Gebilde erzeugt wird. Die Gültigkeit oder Ungültigkeit der Kundtschen Formel soll daher in jedem Fall ein Kriterium für Aenderungen des Molecels abgeben, wie es schon Stenger angenommen hatte.

Dieselben Betrachtungen stellt Donnan[2]) an.

Aschkinass und Schäfer[3]) wollen quantitativ die Richtigkeit prüfen:

1) O. Knoblauch, Ueber die Fluorescenz von Lösungen. Wiedem. Ann. **54**. p. 193—220 (1895).

2) F. G. Donnan, Dependence of the colour of solutions on the nature of the solvent. Nat. **54**. p. 55 (1896).

3) E. Aschkinass und A. Schäfer, Ueber den Durchgang elektrischer Wellen durch Resonatorensysteme. Drudes Ann. **5**. p. 489—500 (1901).

Verschiebungen der Absorptionsstreifen [illegible] werden können. [illegible] Entstehungsursachen verschieden [illegible] worden, bei den genauesten Messungen [illegible] Wellenlänge bleibt [illegible] oder mit beliebigen anderen [illegible] Versuch von H. W. Vogel[1] [illegible] der Sonnenblumen in [illegible]

59. Ferner hat Deussen[2] [illegible] Lösungsmitteln untersucht. [illegible] Absorptionsstreifen verschieden [illegible] sich theils nach grösseren [illegible] zwei Streifen können zusammen [illegible] trum kann unter Umständen [illegible] so dass die Aenderung [illegible] Deussen schliesst [illegible] die leicht löslichen [illegible] Lösungsmittel annimmt.

Sehr ausgedehnte Untersuchungen hat Katz[3] [illegible] die Lage der Streifen in verschiedenen [illegible] Intensität photometrisch misst. [illegible] in Alcohol, Chloroform, Amylalkohol, Wasser [illegible] sich, dass nur selten die Regel [illegible] selben Stoffes können sich ganz verschieden [illegible] Lösungsmitteln an derselben Stelle [illegible] nach Violett, es können auch ganz [illegible] sich, dass die Intensität desselben Streifens [illegible] kann, es kommen Veränderungen [illegible] freilich sagen, dass in diesen Fällen [illegible] die Kundt'sche Regel nicht passt [illegible] Wirkungen auf anderem Wege [illegible] weg, man müsste dann auf [illegible] man ihre Richtigkeit als Kriterium [illegible]

Das entscheidendste Urtheil aber [illegible] Formanek[4] [illegible] Anzahl von organischen Farbstoffen [illegible] dass unter 521 Stoffen nur 284 der Regel [illegible]

1) H. W. Vogel, Ueber Kundt's Regel [illegible] Wiedem. Ann. **10**. p. 284—285 (1880).

2) E. Deussen, Ueber die Absorption [illegible] p. 1118 (1898).

3) Katz, Inaug.-Dissert. Erlangen 1898.

4) J. Formanek, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spectroskopischem Wege. Zs. f. Farben- u. Textilchemie **1** (1902).

sie stellen eine grosse Anzahl Resonatoren — Gitter aus kleinen Metallstreifen — her, die auf verschiedene Schwingungsdauern abgestimmt sind. Fallen darauf electrische Strahlen, so werden die, deren Schwingungsdauer übereinstimmt mit der des Resonators, nicht hindurch gelassen, scheinbar absorbirt, in Wahrheit reflectirt. Taucht man die Gitter in Flüssigkeiten mit verschiedenen Dielectricitätsconstanten, so ändert sich die Schwingungsdauer und damit die Stärke der Absorption der einzelnen Gitter für electrische Strahlen von bestimmter Wellenlänge. Indem man nun aufsucht, welcher Resonator in jeder einzelnen Flüssigkeit die Strahlen am stärksten schwächt, kann man aus seinen Dimensionen die in der betreffenden Flüssigkeit vorhandene Schwingungsdauer ermitteln. Die Versuche zeigen nun vollkommene Uebereinstimmung mit der Theorie, dass die Schwingungsdauer proportional der Wurzel aus der Dielectricitätsconstante ist, wie folgende Tabelle zeigt, in welcher die Autoren die aus den Versuchen berechneten Dielectricitätsconstanten den bekannten Werthen gegenüberstellen:

	gefunden	bekannt
Benzol	1.52	1.52
Aether	2.04	2.07
Aceton	4.7	4.6

Noch ein älterer Erklärungsversuch von Schuster[1]) liegt vor, der mir indessen nicht haltbar erscheint. Schuster sagt, die Dispersion eines Mediums stamme davon her, dass im Spectrum ein Absorptionsstreifen liege, sie sei desto grösser, je näher derselbe. Wenn wir also einen Farbstoff in einem Mittel lösen, so ist die Schwingungsdauer des Farbstoffatoms um so näher der des Lösungsmittels, je grösser dessen Dispersion ist. Er habe gezeigt, dass die Schwingungen eines Atoms mehr von einem gleichen, als von einem fremden beeinflusst werden, und ebenso könne das Lösungsmittel desto stärker wirken, d. h. nach Roth verschieben, je mehr seine Dispersion der des Farbstoffs gleich sei.

62. Die Kundtsche Regel sollte einen gewissen Anhalt für die Veränderung des Absorptionsspectrums geben für solche Fälle, wo dasselbe sich nur wenig ändert; es soll dadurch die Constanz des Absorptionsspectrums noch gerettet werden. Aber es finden sich unzählig viele Fälle, wo mit der Lösung oder mit dem Lösungsmittel sich das Spectrum vollständig ändert, so dass man von einem für die Substanz characteristischen Absorptionsspectrum überhaupt kaum mehr sprechen kann. Ich will aus der überreichen Litteratur wieder nur einige Beispiele herausgreifen; es wäre leicht, viele Bogen mit solchen anzufüllen, selbst wenn man nur stärkere Veränderungen ins Auge fasst.

Indigo[2]) ertheilt bekanntlich Lösungen eine schöne blaue Farbe. Aber in siedendem Paraffin oder in Petroleum gelöst ist es roth; ebenso ist Indigodampf roth. Es liegt natürlich sehr nahe, an die ähnlichen Verhältnisse beim

1) A. Schuster, The genesis of spectra. Rep. Brit. Ass. 1882. p. 120—143.
2) V. Wartha, Lösungsmittel für Indigoblau. Ber. Chem. Ges. 4. p. 334—335 (1871).

Jod zu denken und verschiedene Moleculargrösse anzunehmen. — Unter den vielen Beispielen, die sich in einer Abhandlung von Hiebendaal[1]) finden, greife ich Fe_2Cl_6 heraus, welches in Wasser gelöst die kürzeren Wellen von etwa 545 $\mu\mu$ an absorbirt, in alcoholischer Lösung aber von 555 an, und ausserdem hier drei sehr charakteristische Absorptionsstreifen bei etwa 680, 620 595 zeigt.

Safraninsalze[2]) haben in Lösung rothe Farbe; bei Zusatz von Schwefelsäure verwandelt sich die Farbe in violett, indigoblau, blaugrün, smaragdgrün, und diesen Farben entsprechen verschiedene Absorptionsspectra. Die rothe Lösung absorbirt von D ½ E bis F, die violette von C ⅔ D bis F, die blaue von C ½ D bis E, die blaugrüne vom rothen Ende bis D ½ E, dann von G bis zu Ende; die grüne Lösung endlich absorbirt bis C ½ D und von F an. Landauer nimmt an, dass wenigstens drei verschiedene Hydrate vorliegen. — Eine reichhaltige Sammlung von solchen Fällen hat Vogel[3]) geliefert: Purpurin[4]) in Wasser hat zwei schmale Absorptionsstreifen auf bE und F; die alcoholische Lösung zeigt einen Streifen von D ½ E bis F. — Brasilin und Hämatoxylin besitzen in Wasser einen Streifen zwischen D und E, in Aether nicht. — Für Fuchsin wird der Absorptionsstreif zwischen D und E, der in alcoholischer Lösung auftritt, als characteristisch betrachtet; festes Fuchsin zeigt ihn nicht, sondern einen verwaschenen Streifen zwischen E und F. — Für Naphtalinroth giebt Vogel die in Fig. 19 reproducirte Zeichnung: der erste Streif zeigt das Spectrum in Alcohol, der zweite in Wasser, der dritte in trockenem Lack, der vierte die Absorption des festen Farbstoffs, der fünfte die des damit gefärbten Papiers. — Andere Beispiele sind: Urannitrat oder Cobaltchlorid in Wasser und in Alcohol; Corallin fest, in Alcohol, in Wasser (siehe Fig. 20), Anilinblau, Cyanin, Methylviolett fest und in Alcohol oder Wasser. Die Fig. 21 giebt den letzten Farbstoff in Alcohol und fest.

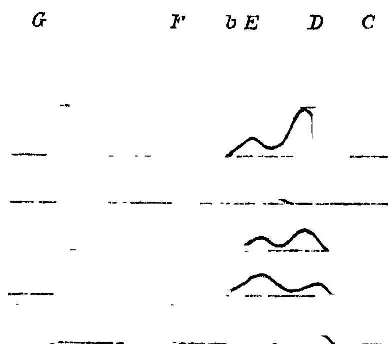


Fig. 19.

1) J. M. Hiebendaal, Onderzoek over eenige Absorptiespectra. Acad. Proefschr. Utrecht 1873 bei Horneer.

2) J. Landauer, Zur Kenntniss der Absorptionsspectra. Ber. Chem. Ges. **11**. p. 1772—1775 (1878).

3) H. W. Vogel, Ueber die Wandlung der Spectren verschiedener Farbstoffe. Ber. Chem Ges. **11**. p. 622—624 (1878). Ueber die Verschiedenheit der Absorptionsspectren eines und des selben Stoffes. Ber. Chem. Ges. **11**. p. 913—920, 1363—1371 (1878). Untersuchungen über Absorptionsspectra. Berl. Ber. 1878. p. 409—431.

4) Die Veränderlichkeit des Absorptionsspectrums von Purpurin bespricht auch G. G. Stokes, Quart. J. chem. soc. **12**. p. 219—221 (1860).

Auch v. Lepel[1]) bringt eine ganze Reihe von Beispielen.

Ueber Magdalaroth theilt Claes[2]) Folgendes mit: in Alcohol, Nitrobenzol, Terpentinöl sind zwei Absorptionsstreifen vorhanden, im Hellgrün und im Blau. In Benzol und CS_2 sind drei Streifen vorhanden, in Aether zwei die von denen in Alcohol verschieden sind, in Wasser ist nur ein Streif sichtbar

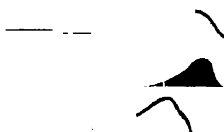


Fig. 20.



Fig. 21.

Da ich noch in dem Abschnitt über die Farbe der Ionen solche Fälle zu besprechen habe, will ich hier nur noch einige Abhandlungen nennen, in welchen man weitere Beispiele in Menge finden kann[3]): Russell über Co-Salze, Morton und Bolton, Becquerel, Deussen über Uransalze, Lapraik über Cr-Salze Hartley über die Salze vieler Metalle, Lecoq und Liveing über Di und Er

Es ist im höchsten Grade wahrscheinlich, dass alle diese Aenderungen auf einer Veränderung des absorbirenden Molecels beruhen, und zwar auf einer chemischen Aenderung; aber in zahlreichen Fällen ist es unbekannt was der Vorgang ist, während in einzelnen Aufklärungen erfolgt ist. Ich komme darauf weiterhin zurück.

Jedenfalls ergiebt sich, dass in ausserordentlich zahlreichen Fällen das Absorptionsspectrum einer bestimmten Substanz als ganz variabel erscheint meist ohne dass wir Gründe dafür angeben können. In diesem Sinne muss man Vogel und Krüss[4]) beistimmen, wenn sie behaupten, die Fälle, in denen das Absorptionsspectrum als eine charakteristische Eigenschaft eines Molecels angesehen werden könne, seien selten. Indessen dieser Ausspruch ist richtig zu verstehen: man muss unter Molecel irgend einen bestimmten Stoff verstehen z. B. ein Metalloxyd, einen Farbstoff, u. s. w.; aber man muss annehmen, dass das wirklich absorbirende Molecel sich immer ändert, sobald das Spectrum sich ändert. Der Ausspruch darf nichts anderes sagen wollen, als dass ma

1) F. v. Lepel, Ueber die Aenderung der Absorptionsspectra einiger Farbstoffe in ve schiedenen Lösungsmitteln. Ber. Chem. Ges. **11.** p. 1146—1151 (1878).

2) F. Claes, Ueber die Veränderlichkeit der Lage der Absorptionsstreifen. Wieden Ann. **3.** p. 389—414 (1878).

3) W. J. Russell, Proc. Roy. Soc. **32.** p. 258—272 (1881).—H. Morton and C. Boltor Chem. News. **28.** p. 47—50, 113—116, 164—167, 233—234, 244—246, 257—259, 268—270 (187 — H. Becquerel, C. R. **101.** p. 1252—1256 (1885). — E. Deussen, Wiedem. Ann. **66.** p. 11 —1148 (1898). — W. Lapraik, J. f. pract. Chem. (2) **47.** p. 305—342 (1893). — W. N. Hartle Dublin. Trans. (2) **7.** p. 253—312 (1900). L. Smith et Lecoq de Boisbandran, C. R. **8** p. 1167 (1879). G. D. Liveing, Cambridge Trans. **18.** p. 298—315 (1899).

4) G. Krüss und E. Thiele, Ueber den Lösungszustand des Jod und die wahrschei liche Ursache der Farbenunterschiede seiner Lösungen. Zs. f. anorg. Chem. **7.** p. 52—81 (189

practisch kein allgemein characteristisches Spectrum für einen bestimmten Stoff angeben könne.[1])

B) Verschiedene Salze derselben Base.

63. Dass verschiedene Verbindungen desselben Stoffes ein ganz verschiedenes Absorptionsspectrum zeigen können, wird nur selbstverständlich erscheinen, wenn man von der Ansicht ausgeht, dass die Art der Eigenschwingungen des Molecels das Absorptionsspectrum bedingen. Diese Schwingungen müssen sich ändern, wenn der Bau des Molecels ein anderer wird. Aber gegen diese Ansicht können Bedenken erhoben werden: nimmt man eine Reihe von Salzen etwa des Di, oder Er oder Sa, um recht characteristische Beispiele zu haben, so findet man, dass alle Salze derselben Basis fast genau dasselbe höchst auffallende Absorptionsspectrum haben; es wird niemandem zweifelhaft sein, dass die grosse Aehnlichkeit nicht zufällig vorhanden, sondern dass immer im Wesentlichen die Basis allein das Spectrum bedingt. Aehnliches findet man in vielen Fällen auch bei weniger characteristischen Substanzen, und schon Gladstone, später Ostwald, haben es sogar als feststehende Thatsache ausgesprochen, dass wenigstens in wässrigen Lösungen dieselbe Basis immer die gleiche Absorption hervorrufe. So konnte die früher wohl allgemein vertretene Ansicht, das Absorptionsspectrum sei characteristisch für das grade vorhandene Molecel, allmählich verloren gehen; man wunderte sich nicht mehr, wenn verschiedene Salze derselben Basis das gleiche Spectrum erzeugen, sondern untersuchte umgekehrt die Fälle, wo die Spectra verschieden sind. Man wollte z. B. aus dem verschiedenen Verhalten der Absorptionslinien in den Spectren der verschiedenen Salze einer seltenen Erde den Schluss ziehen, die Linien gehörten verschiedenen Elementen an. Es ist merkwürdig, dass grade Krüss, der die Inconstanz aller Absorptionsspectra besonders betont hat, bei den seltenen Erden jenen entgegengesetzten Schluss am weitesten zur Anwendung gebracht hat.

Auch diese Fragen werde ich in dem Abschnitt über die Farbe der Ionen im Zusammenhange zu besprechen haben; ich will hier nur eine Reihe von Arbeiten zusammenstellen, die die Verschiedenheit verschiedener Salze besonders behandeln.

64. Bunsen[2]) hat zuerst bemerkt, dass in den Spectren der Lösungen von Di-Chlorid, Sulfat, Acetat die Absorptionsbanden mit wachsendem Moleculargewicht nach Roth hin rücken; er bemerkt, das erinnere daran, dass eine Saite langsamer schwingt, wenn sie belastet wird. Für Uransalze liegen Be-

1) Ueber die Frage, ob das Absorptionsspectrum für das Molecel characteristisch sei, ist eine Debatte zwischen H. W. Vogel und Moser entstanden, die nur dadurch ermöglicht war, dass Moser ein bestimmtes, als unveränderlich betrachtetes Molecel im Auge hatte, der Praktiker Vogel aber einen bestimmten Stoff. Siehe J. Moser, Pogg. Ann. **160**. p. 177—199 (1877); Wiedem. Ann. **2**. p. 139—140 (1877); Ber. Chem. Ges. **11**. p. 1416—1417 (1878); H. W. Vogel, Ber. Chem. Ges. **11**. p. 622—624, 913 - 920, 1363—1371, 1562—1563 (1878).

2) R. Bunsen, Ueber die Erscheinungen beim Absorptionsspectrum des Didyms. Pogg. Ann. **128**. p. 100—108 (1866).

obachtungen von Becquerel[1]) vor, das Sulfat und das Chlorür gaben etwas verschiedene Spectra, die wieder verschieden sind von den Spectren der festen Salze, und verschieden von dem Spectrum des Zirkon, obgleich diese Krystalle ihr auffallendes Absorptionsspectrum Uranverbindungen verdanken.

Zahlreiche Beispiele finden sich bei Morton und Bolton[2]) für Uransalze. Ich führe nur ein kurzes Stück aus einer Tabelle für die Doppelacetate in festem Zustand an, von welchen eine grosse Anzahl bekannt ist. Alle besitzen dieselben characteristischen Bänder, aber in etwas verschiedener Lage, die durch die Bunsensche Skala angegeben ist. Man sieht, dass die einzelnen Streifen sich verschieden verhalten, nicht aber das ganze Spectrum sich verschiebt:

Amm-Salz	—	—	105.4	115.8	127.2	137.2	149.0
Ba- „	—	—	105.0	115.0	125.3	137.0	149.0
Ca- „	—	93.7	103.0	113.8	124.4	136.0	147.4
Cd- „	—	—	103.0	114.2	124.8	136.0	148.6
Co- „	—	—	104.6	115.0	125.0	137.0	148.6

Weitere Beispiele für die Uransalze findet man bei Deussen.[3]) Eine ganze Reihe verschiedener Spectra, deren Abbildungen Russell[4]) giebt, liefern Co-Salze; man vergleiche das Chlorid, Bromid, das Oxyd, das Phosphat.

65. Ich habe im vorigen Paragraphen Salze einiger Elemente genannt, welche im Absorptionsspectrum mehr oder weniger scharfe Linien oder Bänder besitzen, so dass die Aenderungen, auch wenn sie klein sind, scharf nachweisbar sind. Bei Verbindungen anderer Elemente ist eine solche genaue Untersuchung nicht möglich, aber auch nicht nöthig; es ist jedem bekannt, dass verschiedene Salze desselben Metalls die verschiedensten Farben zeigen, somit ganz verschiedene Absorption ausüben. Diese allgemeine Thatsache ist es denn auch, welche zu der Annahme geführt hat, dass nicht das Metallatom, sondern das Molecel der Verbindung durch seine besondere Constitution für die Absorption des Lichtes maassgebend sei. In diesem Lichte erscheint dann die Verschiedenheit der Absorptionsspectra z. B. der Di-Salze als ganz natürlich, und man wundert sich höchstens über die geringen Unterschiede der Spectra. Wir werden in solchen Fällen offenbar annehmen müssen, — ohne einen irgendwie plausiblen Grund dafür angeben zu können, — dass es einzelne Elemente giebt, bei deren Verbindungen der Einfluss des Metallatoms so gross ist, dass die möglichen Schwingungen durch Hinzutreten anderer Atome nur unbedeutend geändert werden.

1) H. Becquerel, Relations entre l'absorption de la lumière et l'émission de la phosphorescence dans les composés d'uranium. C. R. **101.** p. 1252—1256 (1885).

2) H. Morton and Carrington Bolton, Investigation of the fluorescent and absorption spectra of the uranium salts. Chem. News. **28.** p. 47—50, 113—116, 164—167, 233 - 234, 244—246, 257—259, 268—270 (1873).

3) E. Deussen, Ueber die Absorption der Uranylsalze. Wiedem. Ann. **66.** p. 1128—1148 (1898).

4) W. J. Russell, On the absorption spectra of cobalt salts. Proc. Roy. Soc. **32.** p. 258—272 (1889).

C) Mischung verschiedener absorbirender Stoffe.

66. Wenn wir zu einer absorbirenden Lösung irgend eine andere Substanz zufügen, so beobachten wir sehr häufig eine Aenderung der Farbe, auch wenn die zugefügte Substanz farblos war. Setzt man etwa zu einer Lösung von Cobaltchlorid in wässrigem Alcohol, die blau ist, Lösung von Ca-Chlorid, so wird die Farbe roth, womit natürlich eine starke Aenderung des Absorptionsspectrums verbunden ist. In diesem Beispiel ist der Farbenumschlag auf eine chemische Wirkung zurückzuführen, das Ca-Chlorid hat dem Co-Salz Hydratwasser entzogen, es absorbirt also jetzt ein ganz anders gebautes Molecel.

Dass bei chemischen Aenderungen das Absorptionsspectrum sich wandeln kann, ist von unserem Standpunkte aus selbstverständlich. Es sind viele solche Fälle beschrieben worden, sie sind ja von der grössten Bedeutung zur Erkennung von Farbstoffen, es sind spectroscopische Reactionen, die wir gerade so benutzen können, wie chemische. Sie haben aber an dieser Stelle für uns kein Interesse.

Ebenso selbstverständlich ist, dass, wenn wir zwei absorbirende Stoffe, die chemisch nicht auf einander reagiren, mischen, eine neue Farbe und ein neues Absorptionsspectrum entsteht. Es werden von der Mischung nur die Farben durchgelassen, welche von keinem der Stoffe absorbirt werden. Dadurch können mitunter eigenthümliche Farbeneffecte erzielt werden. So giebt das rothe Co-Sulfat mit dem grünen Ni-Sulfat eine nahezu farblose Lösung, ebenso Ni- und Mn-Sulfat; fügt man zu letzterem Gemisch noch übermangansaures Kali, so wird die Lösung blau u. s. w. [1])

Gegenüber diesen selbstverständlichen Consequenzen besteht noch eine andere, weit interessantere Frage: ändert sich bei Mischung zweier absorbirender, chemisch nicht auf einander wirkender Stoffe das Absorptionsspectrum der einzelnen Componenten?

67. In Bezug auf Emissionsspectra ist eine derartige Beeinflussung eines Molecels durch andere mehrfach angenommen worden; ich habe diese Fälle ausführlich besprochen [2]), bin aber zu dem Schlusse gelangt, dass eine solche Beeinflussung niemals sicher nachgewiesen worden ist. Dieselbe Frage ist auf dem Absorptionsgebiet durch Melde aufgeworfen worden. In einer ersten Arbeit [3]) zeichnet er das Spectrum von ammoniakalischem Carmin, welches zwei Absorptionsstreifen zeigt, ferner das des schwefelsauren Kupferoxydammoniaks und des Kaliumbichromates, welche je nur ein Ende des Spectrums absorbiren. Dann nimmt er Mischungen von 1 mit 2 oder mit 3 und findet, dass die Absorptionsstreifen verschoben sind und zwar immer nach der Seite

1) Siehe z. B. Field, On the neutralization of colour in the mixtures of solutions of certain salts. Phil. Mag. (4) **21**. p. 435—438 (1861). Th. Bayley, On the colour relations and colorimetric estimation of nickel and cobalt. Sc. Proc. Irish. Ac. (2) **3**. p. 131—134 (1883).

2) Siehe Bd. II, § 176 u. ff.

3) F. Melde, Ueber Absorption des Lichtes durch Gemische von farbigen Flüssigkeiten. Pogg. Ann. **124**. p. 91—93 (1865).

der betreffenden Endabsorption hin. In einer zweiten Abhandlung[1]) untersucht er ebenso Anilinblau, Fuchsin und Pikrinsäure. Bei Mischung von gleichen Theilen von 1 und 2 ist nur der stärkere Absorptionsstreif von 2 zu sehen, ebenso auch noch, wenn sie im Verhältniss 16 : 1 gemischt werden; nur ist dann der Streif von 2 etwas nach dem von 1 hin verschoben: noch mehr ist das der Fall, wenn das Verhältniss 48 : 1 ist. Melde zieht aus diesen Beobachtungen den Schluss, dass zwei absorbirende Stoffe im Gemisch ihr Spectrum erheblich beeinflussen können.

68. Dieser Schluss ist von Schuster[2]) sehr scharf kritisirt worden; er sagt, genau dieselbe Erscheinung würde aufgetreten sein, wenn Melde die beiden Flüssigkeiten ungemischt hinter einander vor den Spalt gebracht hätte. Sie beruhe einfach darauf, dass, wenn zwei Absorptionsbanden über einander fallen, wir an jeder Stelle die Summe der beiden Absorptionen erhalten, wodurch die Form der Absorptionscurve verändert wird. Es ist leicht ersichtlich, dass dadurch das Maximum eines Absorptionsstreifens immer nach dem des beeinflussenden hin verschoben werden muss, dass unter Umständen ein schwacher Absorptionsstreif neben einer viel stärkeren Absorption verschwinden kann. Es kommt dabei nicht nur auf die Stärke der Absorption, sondern ganz besonders auf den Abfall der beiden Absorptionscurven an. Um das deutlicher zu machen, habe ich die nebenstehende Fig. 22 gezeichnet, bei welcher sich auf einen Absorptionsstreif eine Endabsorption lagert für zwei verschiedene Annahmen. Links sind die beiden Absorptionen einzeln, rechts ihre Summe gezeichnet, und zwar ist im zweiten Falle der Absorptionsstreif halb so stark und etwas anders verlaufend, die Endabsorption stärker angenommen, wie im ersten. Man sieht, dass hier entweder der Absorptionsstreif noch sichtbar bleibt, aber um 7 Theilstriche verschoben ist, oder dass der Streif nahezu verschwindet. Je nach den Annahmen über die Gestalt der Absorptionscurven und ihre gegenseitige Lage erhält man die verschiedenartigsten Summen.

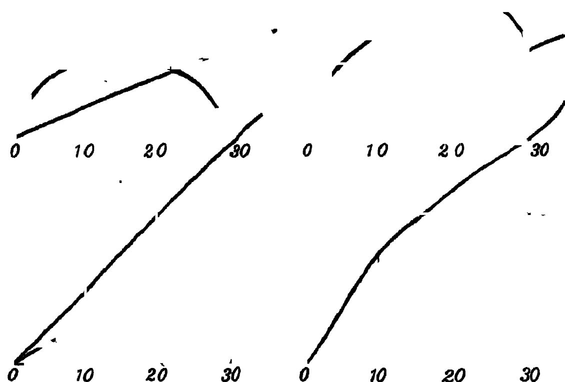


Fig. 22.

69. Eine solche Wirkung ist also ganz selbstverständlich, und Schuster hat mit Recht darauf hingewiesen; sie erklärt sicher einen Theil der Melde-

1) F. Melde, Ueber Absorption des Lichts bei farbigen Flüssigkeiten. Pogg. Ann. **126**. p. 264—285 (1865).

2) A. Schuster, The genesis of spectra. Rep. Brit. Ass. 1882. p. 120—143.

schen Beobachtung. Aber sie erklärt nicht Alles, wie die späteren Beobachtungen gezeigt haben. Nachdem zunächst Burger[1]) darauf hingewiesen hatte, dass man die Versuche derart ausführen müsse, dass man zuerst die beiden Flüssigkeiten in getrennten Röhren gleichzeitig vor den Spalt setzt, dann sie mischt und sieht, ob eine Aenderung eintritt, ist dieser Versuch von Krüss und von Bostwick ausgeführt worden. Bostwick[2]) benutzt dieselben Substanzen wie Melde. Wenn er zuerst nur Carminlösung hat, dann in einem zweiten Rohr noch Cu-Sulfatlösung vorsetzt, so verschieben sich die Carminstreifen um 2.2 resp. 0,4 Theilstriche nach der Cu-Absorption hin. Das ist die Schustersche Wirkung. Wenn dann aber die beiden Flüssigkeiten gemischt und in dieselben beiden Röhren eingefüllt werden, so tritt eine weitere Verschiebung um 10.9 resp. 8.8 Theilstriche (von denen jeder etwa 4 Å entspricht) ein. Krüss[3]) findet ebenso bei Pikrinsäure und Fuchsin eine sehr entschiedene Aenderung, wenn er die Flüssigkeiten mischt.

Sehr eingehend hat sich mit der Erscheinung in neuester Zeit Formánek[4]) beschäftigt und theilt für organische Farbstoffe Folgendes mit: Befinden sich in einer Lösung zwei oder mehrere Farbstoffe, deren Absorptionsstreifen nahe liegen, so sieht man diese immer getrennt, wenn die Chromophore (siehe Kapitel III) verschieden sind. Haben aber die Farbstoffe gleichen Chromophor und gleiche auxochrome Gruppen, so fliessen nahe Streifen immer zusammen und zwar nach der Seite des Streifens hin, der dem reichlicher vorhandenen Farbstoff entspricht. Mischt man z. B. Malachitgrün und Brillantgrün in Wasser (Streifen 6183 resp. 6255), so erhält man einen Streifen in mittlerer Lage; dagegen bleiben die Streifen von Brillantgrün und Methylviolett, oder von Methylviolett und Rhodamin getrennt.

Es kommen aber auch andere Fälle vor. Bei Mischung zweier Stoffe mit verschiedenem Chromophor, deren jeder einen Absorptionsstreifen hat, erscheint manchmal nur der stärkere beider Streifen, oder statt beider tritt ein neuer Streifen zwischen ihnen auf und zwar immer näher dem intensiveren Streifen. Setzt man z. B. zu einer wässrigen Lösung von Methylenblau, welches den Hauptstreifen bei 6678, einen Nebenstreifen bei 6081 hat, nur wenig Malachitgrün mit dem Streifen 6183, so sieht man nur den Streif 6678 und den des Malachitgrüns ein wenig nach kürzeren Wellen verschoben; setzt man mehr Malachitgrün zu, so sieht man nur die Streifen 6678 und 6183. — Wenn man Nilblau A (B) und Methylenblau mischt, deren Streifen bei 6448 und 6678 liegen, so erhält man nur einen Streifen, der nahe dem des Nilblau liegt.

1) H. Burger, Spectroscopische Untersuchungen über die Constitution von Lösungen. Ber. Chem. Ges. **11**. p. 1876—1878 (1878).

2) A. E. Bostwick, Preliminary note on the absorption spectra of mixed liquids. Amer. J. (3) **37**. p. 471—473 (1889).

3) G. Krüss, Ueber die Constitution von Lösungen. Ber. Chem. Ges. **15**. p. 1243—1249 (1882).

4) J. Formánek, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spectroscopischem Wege. Zs. f. Farben- u. Textil-Chemie. **1**. Heft 11 (1902).

Endlich kommt auch der Fall vor, dass zwei Absorptionsstreifen sich abstossen. Mischt man alcoholische Lösungen von Neumethylenblau N (Streifen 6324) und Methylviolett 1 B (Hauptstreif 5865, Nebenstreif 5415), so dass der erste Farbstoff überwiegt, so wird der Hauptstreif des Methylviolett nach 5832 verschoben, während das nicht eintritt, wenn Methylviolett im Ueberschuss vorhanden ist.

An der von Melde zuerst beobachteten Thatsache ist also nicht zu zweifeln, es fragt sich nur, wie sie zu erklären sei. Man kann entweder annehmen, dass hier wirklich eine gegenseitige Beeinflussung der Schwingungsdauer stattfindet, oder dass eine chemische Einwirkung vorliegt, so dass die absorbirenden Moleceln geändert werden. Ich halte die Frage noch nicht für spruchreif, es liegen viel zu wenig genaue Beobachtungen vor. Krüss behauptet einfach, es müsse eine chemische Wirkung sein, macht aber nicht den geringsten Versuch zu erklären, welche. Vielleicht kann man daran denken, die Mischung als Lösung des einen Stoffes in einem anderen Mittel zu betrachten, so dass man eine Wirkung nach der Kundtschen Regel vor sich hätte.

Zum Schluss will ich nicht unterlassen, auf die höchst merkwürdigen Erscheinungen [1]) hinzuweisen, die sich bei der ultramicroscopischen Beobachtung von Farbstoffgemischen gezeigt haben. Vielleicht werden sie dereinst den Schlüssel für unsere Frage geben.

D) Einfluss der Temperatur.

70. Dass die Absorption des Lichtes durch verschiedene Körper in sehr erheblicher Weise mit der Temperatur der Körper geändert werden kann, ist schon früh bemerkt worden. Wir werden sehen, dass fast ausnahmslos die Aenderung derart ist, dass mit steigender Temperatur die Absorptionsstreifen oder die continuirliche Absorption nach längeren Wellen hinrücken. Wenn diese Absorptionen im sichtbaren Theil des Spectrums stattfinden, so äussert sich die Wirkung in einer Farbenänderung des Körpers und als solche ist sie meist beschrieben worden.

Ich will zunächst die festen Körper besprechen, weil bei ihnen die Verhältnisse am einfachsten liegen; bei Flüssigkeiten, namentlich bei Salzlösungen, tritt die Schwierigkeit auf, dass mit der Temperaturänderung sehr oft andere Aenderungen Hand in Hand gehen, wie Bildung anderer Hydrate, Dissociation u. s. w., welche auch Farbenänderungen hervorbringen, da sie den absorbirenden Körper verändern. Dasselbe gilt freilich manchmal auch von festen Körpern.

Die ersten Beobachtungen rühren wohl von Brewster [2]) her; er fand, dass ein purpurfarbenes Glas bei hoher Temperatur Grün und Gelb viel besser

1) E. Raehlmann, Weitere Mittheilung über ultramicroscopische Untersuchung von Farbstoffmischungen und ihre physikalisch-physiologische Bedeutung. Verh. physik. Ges. 1903 p. 320—339.

2) D. Brewster, Optics. London 1831; § 87.

lurchliess, als bei gewöhnlicher; dagegen wurde ein gelbgrünes und ein dunkel-·othes Glas beim Erhitzen fast undurchsichtig. Orpiment, ein Arsensulfid, ist bei gewöhnlicher Temperatur gelb, wird blutroth, weil das vorher nicht absor-)irte Grün nun auch absorbirt wird. Der hellgelbe und durchsichtige Phosphor wird beim Erhitzen fast undurchsichtig. In demselben Jahre untersucht Wilhelmy[1]) mit Thermosäule die Durchlässigkeit eines Glases für die Wärme-;trahlen einer Lampe. Das Glas von 68 mm Dicke liess bei 5⁰ 63.5 % hin-lurch, bei 100⁰ 67.2 %, wurde also durchlässiger, d. h. der Absorptionsstreif rückte weiter ins Ultraroth.

Dann hat Schönbein[2]) einige Beobachtungen über feste und flüssige Körper mitgetheilt, welche bei ihm besondere Ansichten über Wirkungen des Ozon stützen sollen. Er sagt, viele Körper würden mit steigender Temperatur 'arbiger, mit abnehmender weisser. Diese Wirkung wird eintreten, wenn die Absorption grade an der Grenze des sichtbaren Spectrums liegt. Er führt als Beispiele an: Bleihydrat, Mennige, Manganoxyd, Quecksilberoxyd u. s. w. Sehr auffallend sei eine Lösung von Jod in Jodkalium. Schönbein ist der erste, ler auch Abkühlung versucht hat, die den entgegengesetzten Einfluss ausüben nuss: Brom werde bei —50⁰ hellrothgelb, bei —70⁰ wahrscheinlich weiss; Schwefel sei bei —50⁰ fast farblos.

Glan[3]) benutzt wieder Gläser, die mit steigender Temperatur theils durch-sichtiger, theils weniger durchsichtig werden, so dass Glan von ganz regel-osem Verhalten spricht. Aber ihre Farbe verschiebt sich immer nach Roth hin. Es ist klar, dass die Durchsichtigkeit keinen brauchbaren Maassstab ab-geben kann: liegt die Absorption bei langen Wellen, so wird mit steigender Temperatur diese Absorption aus dem sichtbaren Spectrum hinausrücken nach Ultraroth, der Körper wird durchsichtiger werden, wenn nicht gleichzeitig von Ultraviolett her Absorption ins sichtbare Gebiet eindringt. Man sieht leicht, lass nur spectrale Beobachtung zuverlässige Auskunft geben kann, in manchen Fällen auch die Farbenänderung, während die Aenderung der Durchsichtigkeit scheinbar regellos sein kann. Glan macht auch einen Versuch, die Verhältnisse theoretisch zu deuten, ich gehe darauf nicht ein.

Houston[4]) stellt eingehende Versuche an, findet aber zunächst keinerlei Regelmässigkeit; er bemerkt dann aber, dass viele Körper durch das Erhitzen eine dauernde Veränderung erfahren haben, z. B. durch Aenderung der Krystallform, durch Verlust von Krystallwasser; schliesst man diese Fälle aus, nimmt nur die, wo der Körper nach Abkühlung wieder die ursprüngliche Farbe zeigt, so gilt ganz allgemein die Regel, dass die Farbe mit steigender Temperatur

1) L. Wilhelmy, Ueber die Diathermansie des Glases bei verschiedenen Temperaturen. Pogg. Ann. **85**. p. 217—226 (1852).

2) C. F. Schönbein, Chemisch-physikalische Mittheilungen. J. f. pract. Chem. **55**. p. 129 —163 (1852).

3) P. Glan, Ueber die Absorption des Lichtes. Pogg. Ann. **141**. p. 58—83 (1870).

4) E. J. Houston, On the change of colour produced in certain chemical compounds y heat. J. Franklin Inst. **62**. p. 115—127 (1871); Chem. News. **24**. p. 177—180, 188—189 (1871).

nach Roth hinrückt. Er bringt eine grosse Liste von solchen Körpern 1) Rothe Körper: Ferrocyanid von Cu, rothes Sulfid von Sb, Anhydrid des Eisensesquioxyd, Subjodid von Cu, Protosulfid von Hg, Bleisubchromat, rothes Platinoxyd, Kaliumbichromat, — alle werden dunkler roth, bis braun oder schwarz. 2) Orangefarbige Körper: Arsenbisulfid oder Realgar, Quecksilberprotoxyd, Bleijodid, Eisenoxyduloxalat, — werden roth oder rothbraun. 3) Gelbe Körper: Bleichromat, Quecksilbersubsulfat, Baryumchromat, Zinnbisulfid, Orpiment — werden orange, roth oder braun. 4) Grüne Körper: Subjodid von Ag und von Hg; letzteres wird schliesslich braunroth. Dann werden noch die Oxyde von Zn und Sn genannt, die weiss sind, sehr starke Farbenänderung zeigen, aber nicht ganz zur ursprünglichen Farbe zurückkehren. Houston schliesst weiter, Temperaturerniedrigung müsse umgekehrt wirken, und macht einige unvollkommene Versuche, die dies bestätigen.

Mit der Farbe der Körper hat sich vielfach Ackroyd[1]) beschäftigt; seine phantastischen Vorstellungen über das Wesen der Absorption habe ich schon früher angeführt. Er will für die Aenderung der Absorption durch Temperaturänderung den Namen „structural absorption" einführen; für die durch Aenderung der Concentration oder Dicke der Schicht „transverse absorption". Erstere sei eine Folge der Ausdehnung der Moleceln, die Farbe ändere sich stets nach der „metachromatischen Scala": Weiss, Blau, Grün, Gelb, Orange, Roth, Braun, Schwarz. Der Metachromatismus komme dadurch zu Stande, dass die Absorptionsbänder sich mit steigender Temperatur verbreitern, aber die nach Blau liegenden stärker nach Roth hin, als die nach Roth liegenden sich nach Blau verbreitern. Wie Lockyer 5 Stufen der Spectren eingeführt hat[2]), so will er für Absorption 3 Stufen unterscheiden, nämlich mit abnehmender Temperatur: vollkommene Absorption, theilweise Absorption, gar keine Absorption.[3]) — Man sieht, dass überall recht unklare Vorstellungen zu Grunde liegen.

Als besonders merkwürdiges Beispiel führt er Quecksilberjodid an, welches von 16° bis 140° allmählich gelb-röthlicher und undurchsichtiger werde. Dann tritt plötzlich ein Sprung ein, es wird gelb und viel durchsichtiger, von da an aber verhält es sich wieder regelmässig. Ich will hier gleich anschliessen, dass diese Substanz mehrfach besprochen worden ist: es giebt zwei Quecksilberjodide: das eine, welches sich unter 126° bildet, ist roth und im quadra-

1) W. Ackroyd, Selective absorption. Proc. Phys. Soc. **2**. p. 110—118 (1876), Phil. Mag. (5) **2**. p. 423—430 (1876). Metachromatism or colour change. Chem. News. **34**. p. 75—77 (1876). Transverse absorption of light. Chem. News. **36**. p. 159—161 (1877).

2) Siehe Bd. II. p. 231.

3) Es sei erwähnt, dass W. A. Ross (Thermochromatism, or heat colouration, Chem. News. **34**. p. 108—109, 1876) Ackroyd vorwirft, derselbe habe Alles seinem Buche: Pyrology or fire chemistry, 1875, entnommen, nur nicht den schlecht gewählten Namen Metachromatismus. Mir ist dies Buch nicht zugänglich gewesen. Er nimmt an, mit steigender Temperatur rückten die Moleceln auseinander, dann könnten noch längere Wellen hindurch; er scheint nicht zu bemerken, dass das grade ein den Beobachtungen widersprechendes Ergebniss liefern müsste.

tischen System krystallisirt, das zweite entsteht bei höherer Temperatur, ist orange und orthorhombisch. Man hat vielfach gemeint, der Farbenwechsel beim Erhitzen beruhe auf dem Uebergang der einen Modification in die andere, aber sowohl Kastle[1]), als namentlich Gernez[2]) zeigen, dass das nicht der Fall ist; sowohl die rothe, als die gelbe Modification können abgekühlt werden, ohne in einander überzugehen, beider Farbe wird dabei heller.[3])

Russell[4]) führt in seiner schönen Arbeit über die Farben der Cobaltsalze an, dass bei geschmolzenem Co-Chlorid und -Bromid mit steigender Temperatur die Absorption im Roth zunimmt.

Es ist schon erwähnt, dass Carnelley[5]) Hypothesen über die Färbung der Körper angestellt hat. Auch er spricht vom Einfluss der Temperatur; er meint, die Temperatur steigere direct zwar nur die Amplitüde der Molecularschwingungen, nicht ihre Schwingungsdauer. Wenn aber die Amplitüde sehr gross sei, so könne mit ihr auch die Schwingungsdauer wachsen, wie bei einem Pendel. Ausserdem vermindere die Temperatur die Cohäsion zwischen den Moleceln, schwäche daher die „force of restitution“, und somit könnten die Moleceln langsamer schwingen.

Kastle[6]) bespricht die gefärbten Verbindungen von J und Br; er meint, die Farbe rühre davon her, dass ein Theil der Moleceln dissociirt sei, wir somit die Farbe des Haloids sehen. Dafür spreche, dass die am stärksten gefärbten Salze am wenigsten stabil seien, dass bei Temperatursteigerung die Farbe intensiver werde. Dann müsse bei Abkühlen die Farbe schwächer oder weiss werden, und dies bestätigt er, indem er die Körper in flüssiger Luft auf -190^0 abkühlt. Dabei wird: Bleijodid von goldgelb hell schwefelgelb, Phosphorpentabromid von citronengelb weiss, Phosphorheptabromid von roth gelb, Quecksilberbromjodid von hellgelb weiss, Jodoform von gelb weiss u. s. w. Er sagt dann, offenbar ohne Kenntniss der vielen vorhergehenden Untersuchungen, die Körper schienen allgemein bei Abkühlung heller zu werden, und bestätigt dies für J, Br, S, P, Kupfersulfat, Chromalaun, Manganchlorid, Chromchlorid und einige Lösungen. Man könne aber freilich nicht schliessen, dass in allen diesen Fällen Dissociation den Farbenwechsel bedinge.

1) J. H. Kastle, On the effect of very low temperatures on the colour of compounds of bromine and iodine. Chem. News. **82.** p. 90—91 (1900).

2) D. Gernez, Sur les changements de couleur qu'éprouvent les iodures mercuriques aux divers températures. C. R. **136.** p. 889—891 (1903).

3) In einer späteren Abhandlung (Chem. News. **67.** p. 147 (1893)) erwähnt Ackroyd noch Jodsilber, welches bei 116^0 gelb, bei 180^0 orange, bei 412^0 dunkelziegelroth, bei 450^0 eine dunkelrothe Flüssigkeit sei.

4) W. J. Russell, On the absorption spectra of cobalt salts. Proc. Roy. Soc. **32.** p. 258—272 (1881).

5) Th. Carnelley, On the colour of chemical compounds chiefly as a function of the atomic weight of their constituent elements. Phil. Mag. (5) **18.** p. 130—140 (1884).

6) J. H. Kastle, On the colour of compounds of bromine and iodine. Americ. Chem. J. **21.** p. 398—413 (1899). On the effect of very low temperatures on the colour of compounds of bromine and iodine. Chem. New. **82.** p. 90—91 (1900).

Moissan und Dewar[1]) finden, dass Fluor gelb sei, auch noch in festem Zustand; aber mit sinkender Temperatur wird es heller, ist bei —253° weiss, ebenso wie Cl, Br, J.

71. Die erste spectroscopische Messung verdanken wir Conroy[2]), der die Lage der Absorptionsstreifen des Cobaltglases in kaltem und heissem Zustande bestimmt und die Verschiebung nach längeren Wellen constatirt. Nach ihm liegen die Streifen:

kalt: 700—636, 608—580, 565—?

heiss: 712—655, 608—583, 558—?

Wie unsicher derartige Messungen sind, sei an dieser Stelle gezeigt:

Russell[3]) misst für dieselben Banden: 665—630, 603—585, 550—525. Hartley[4]) findet für dicke Schicht: das Spectrum beginnt bei 718, dann sind zwei Bänder sichtbar von 665—581 und 549—513, volle Absorption von 400 an. Hartley bemerkt, diese Banden verschieben sich nicht mit gesteigerter Temperatur, selbst bis zum Weichwerden des Glases.

Rizzo[5]) untersucht Co-, Di-, Mn-Glas und findet folgende Lagen der Streifen:

Cobaltglas				Didymglas			Manganglas		
15°	300°	500°		15°	300°	500°	15°	300°	500°
687	690	692		755			674	686	diffus nach R
659	666	671	I	731	unsichtb.	unsichtb.	656	662	666
638	648	646		682			638	646	650
603	611	613	II	Schwach. Bd.	684	685 breit	603	604	605
590	593	594		596	598	599	590	592	593
578	580	580	III	584	585	585	583	584	585
552	563	565		571	572	572	554	554	554
532	547	550	IV	525	529	schlecht	undeutlich	undeutlich	undeutlich
?	?	?	V	510	512	schlecht			
			VI	483	—	—			
			VII	475	—	—			
			VIII	447	schlecht	schlecht			

In einer vortrefflichen Abhandlung weist Pulfrich[6]) darauf hin, dass die Aenderung der Brechung und Dispersion mit der Temperatur nicht, wie man bis dahin angenommen hatte, nur durch die Ausdehnung der Körper bedingt sei, sondern in noch höherem Maasse durch die Lage der Absorptionsstreifen, namentlich der ultravioletten. Beide Einflüsse wirken sich entgegen

1) H. Moissan et J. Dewar, Sur la solidification du fluor et sur la combinaison a —252.5° du fluor solide et de l'hydrogène liquide. C. R. **136**. p. 641—643 (1903).

2) J. Conroy, On the change in the absorption-spectrum of cobalt-glass produced by heat. Phil. Mag. (5) **31**. p. 317—320 (1891).

3) W. J. Russell, Proc. Roy. Soc. **32**. p. 268 (1881); die λ für die beiden ersten Bänder sind der Figur entnommen.

4) W. N. Hartley, Trans. Roy. Dubl. Soc. (2) **7**. p. 277 (1900).

5) G. B. Rizzo, Variazioni prodotte dal calore in alcuni spettri d'assorbimento. Atti di Torino. **26**. p. 632—638 (1891).

6) C. Pulfrich, Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Lichtbrechung des Glases. Wiedem. Ann. **45**. p. 609—665 (1892).

und so kann es kommen, dass in manchen Körpern der eine, in anderen der zweite überwiegt. Die Erscheinungen machen es nothwendig, anzunehmen, dass immer die Absorption mit steigender Temperatur nach längeren Wellen hin sich erstrecke, und Pulfrich zeigt an der Farbenänderung von weissen Gläsern, dass das in der That der Fall ist.

Pettinelli[1]) findet, dass von Wärmestrahlen, die von Quellen von 100° resp. 360° ausgehen, Glas bei 28° mehr durchlässt als bei 100°; bei Glimmer aber war kein Einfluss der Temperatur zu merken.

Eine photometrische Untersuchung, die sich freilich nur auf das sichtbare Spectrum beschränkt, liefert Königsberger[2]). Durch Messungen an verschiedenen Gläsern, Kaliumbichromat, Selen, Brookit, grünen Silicaten, Fuchsin, Actinolith kommt er zu dem Schlusse: „In festen selectiv absorbirenden Körpern bewirkt steigende Temperatur eine Verschiebung der Absorptionscurven nach grösseren Wellenlängen und in einzelnen Fällen gleichzeitig eine geringe Ausdehnung des Absorptionsgebietes. Die Grösse der maximalen Absorption ändert sich anscheinend nicht.“ Königsberger sagt, das beziehe sich aber nur auf die breiten Banden, nicht auf scharfe Linien, wie sie in Didym- und Cerglas auftreten; für diese habe er zwischen 10° und 500° keine Verschiebung gefunden. Das ist also ein Widerspruch gegen Rizzo; in Lösungen scheinen sich nach Photographien von Liveing[3]) und von Hartley[4]) einzelne der Banden nach Roth hin zu verbreitern.

72. Fassen wir alle diese Beobachtungen zusammen, so scheint in der That das Wandern der Absorption nach grösseren Wellen mit steigender Temperatur bei den festen Körpern eine sehr allgemeine Erscheinung zu sein. Ich glaube, dass in Fällen, wo sie sich nicht bestätigen sollte, andere Veränderungen des Körpers sie nur verdecken. Worauf aber die Erscheinung beruht, ist noch völlig unaufgeklärt, und es liegen überhaupt keine Versuche vor, die durch exacte Messungen über die Grösse der Verschiebung im Stande wären, irgend einen Anhalt zu geben. Stellt man sich auf den Boden der alten Auffassung, dass die Schwingungen der ponderablen Moleceln das Bestimmende sind, so liegt immerhin die Möglichkeit vor, dass in Folge der wachsenden inneren Energie eine Ausdehnung des Molecels eintritt, und dass dadurch eine Verzögerung der Schwingungen hervorgebracht wird, oder dass durch die Ausdehnung die inneren Kräfte des Molecels geschwächt und dadurch die Schwingungszahl herabgesetzt wird. Aber das sind vorläufig werthlose Hypothesen, die man in keiner Weise prüfen kann.

Sehr auffallend ist der Widerspruch, der in diesem Verhalten der Ab-

1) P. Pettinelli, Sulle variazioni con la temperatura delle diatermaneità del vetro e della mica. Nuovo Cim. (4) **2.** p. 156—158 (1895).

2) J. Königsberger, Ueber die Abhängigkeit der Absorption des Lichtes in festen Körpern von der Temperatur. Drudes Ann. **4.** p. 796—810 (1901).

3) G. D. Liveing, Cambr. Phil. Trans. **18.** p. 298—315 (1899).

4) W. N. Hartley, Trans. Roy. Dubl. Soc. (2) **7.** p. 253—312 (1900).

sorption gegen das der Emission zu Tage tritt[1]): während bei letzterem mit steigender Temperatur die kurzen Wellen stärker wachsen, finden wir bei der Absorption das Umgekehrte, obgleich doch beide durch das Kirchhoffsche Gesetz verknüpft sein sollen. Man wird daraus den Schluss ziehen müssen, dass bei Körpern mit selectiver Absorption sehr eigenthümliche Verhältnisse in Bezug auf die Emission werden eintreten können: ihr Emissionsvermögen ist $E = eA$, wo e die jetzt wohl bekannte Function von Wellenlänge und Temperatur für den schwarzen Körper bedeutet, A das Absorptionsvermögen unseres Körpers. Denken wir uns für irgend eine Temperatur e und A als Functionen der Wellenlänge in Curvenform aufgetragen, so erhalten wir das Emissionsvermögen unseres Körpers für jede Wellenlänge, wenn wir die beiden Ordinaten für sie mit einander multipliciren. Steigt die Temperatur, so wandert die Curve e nach kürzeren Wellen und wächst, die Curve A nach längeren Wellen, bleibt aber nach Königsberger der Höhe nach unverändert. Das Product der beiden Curven kann jetzt ein vollständig anderes Bild geben, als vorher. Es wäre sogar möglich, dass mit steigender Temperatur die Emission für eine bestimmte Wellenlänge abnimmt, wenn nämlich die Verschiebung von A mehr wirkt, als die Aenderung von e. Leider liegen Messungen für die Emission solcher Körper noch gar nicht vor.

73. Bei Flüssigkeiten scheinen die Verhältnisse ähnlich zu liegen, wie bei festen Körpern, nur treten hier ausserordentlich häufig Aenderungen in der Constitution auf, welche den Temperatureinfluss ganz verdecken können. Schönbein[2]) hat zuerst für einige Eisensalze bemerkt, dass sie mit steigender Temperatur dunkler, mit abnehmender heller werden. Dann hat Gladstone[3]) die Spectra vieler Salze photographirt; er meint, dass bei Goldbromid, Cernitrat, Kaliumbichromat, Ferrocyankali, Ferricyankali u. s. w. die beobachtete Farbenänderung nur der Temperatur zuzuschreiben sei, während bei manchen Eisen-, Ni-, Cu-, Co-Salzen eine chemische Aenderung eintrete. In den erstgenannten Fällen wirke Temperatursteigerung ebenso wie eine Verdickung der absorbirenden Schicht, es werde weniger Licht durchgelassen; in den anderen Fällen wirke Temperatur, wie Erhöhung der Concentration, d. h. die Wirkung des Halogens oder der Säure werde merklicher. So einfach liegt indessen die Sache nicht.

Schiff[4]) untersucht 40—50 Salze — welche, giebt er nicht an —, und findet, dass im Allgemeinen mit zunehmender Temperatur eine Zunahme der Farbe eintrete. Es gebe einige Ausnahmen, sie seien aber durch chemische Aenderungen zu erklären.

1) Aehnliche Bemerkungen siehe bei J. Königsberger, Drudes Ann. **4.** p. 807 (1901).

2) C. F. Schönbein, Chemisch-physikalische Mittheilungen. J. f. pract. Chem. **55.** p. 129—163 (1852).

3) J. H. Gladstone, On the effect of heat on the colour of salts in solution. Phil. Mag. (4) **14.** p. 425—426 (1857), auch Rep. Brit. Ass. 1857, Not. & Abstr. p. 8.

4) H. Schiff, Einfluss der Temperaturerhöhung auf die Intensität der Farbe von Lösungen. Liebigs Ann. **110.** p. 203—208 (1859).

Feussner[1]) untersucht photometrisch Fe- und Cu-Chlorid, Cu-Sulfat, schwefelsaures Kupferoxydammoniak, Kaliumbichromat, Ni-Nitrat, Co-Chlorür, Pt-Chlorid. Er findet, dass mit der Temperatur das Absorptionsvermögen wächst, am meisten bei den Chlorverbindungen; für Co-Chlorür fand er, dass sich die Absorption auch verschiebt. Er meint, die Aenderungen könnten nicht chemischer Natur sein, weil sie dann bei einer Temperatur sprungweise auftreten müssten, während er eine ganz continuirliche Aenderung beobachtet habe.

Houston[2]), den ich schon bei den festen Körpern erwähnt habe, untersucht auch Lösungen in Wasser: Rosanilin wird dunkler roth; Co-Chlorid ebenso; Eisensesquisulfat wird von roth bräunlich; die orangefarbenen Chromsäure und Ammoniumbichromat werden roth; das gelbe Sesquinitrat von Eisen wird braunroth; die grünen Salze Kaliumferrocyanid und Kaliumchromat werden gelb, Ni-Nitrat und -Sulfat gelbgrün; das blaue Kupferchlorid wird gelbgrün, das Kupfersulfat grün; das violette Ammoniooxyd von Ni wird hellblau, Lacmus indigo. Ebenso zeigt sich bei manchen Flüssigkeiten, dass sie bei sinkender Temperatur farbloser werden.

Interessante Versuche macht Tichborne[3]), um zu zeigen, dass der Temperatureinfluss vielfach darin besteht, H_2O abzuspalten: Cobaltchlorid ändert bekanntlich beim Erwärmen seine Farbe von Rosa in Blau, wobei H_2O abgespalten wird. Wenn man eine wässrige rosa Lösung kocht, so werde sie nie blau, weil 100^0 zur Dissociation nicht ausreichen. Setzt man aber ein wasserentziehendes Mittel zu, wie Schwefelsäure, Calciumchlorid u. s. w., so tritt der Farbenumschlag ein. Die Lösung in Alkohol ist blau, setzt man aber Wasser zu, so wird sie rosa, beim Erhitzen wieder blau. Erhitzt man die wässrige rosa Lösung über 100^0 in zugeschmolzenen Röhren, so wird sie blau. — Ganz ähnliche Erscheinungen zeigt Kupferchlorid, dessen Hydrat in wässriger Lösung blau ist, während das Anhydrid ein braungelbes Salz ist. Daher ist die alcoholische Lösung grüngelb. Die blaue Lösung in zugeschmolzenem Rohr auf höhere Temperatur erhitzt, wird grün, gelb, braun, beim Abkühlen tritt der umgekehrte Verlauf ein. Hier hätten wir daher einen Farbenwechsel, wie er sonst der Temperatur allein zugeschrieben wird, während er hier sicher auf einer chemischen Wirkung beruht. Aehnliches zeigen auch Nickelsalze.

Ich will hier gleich auf die sehr eingehenden Untersuchungen von Hartley[4]) über zahlreiche Cobaltsalze hinweisen. Hartley findet, dass die Aenderungen ausschliesslich auf Rechnung chemischer Einflüsse zu schreiben sind.

1) W. Feussner, Ueber die Absorption des Lichtes bei veränderter Temperatur. Berl. Ber. 1865. p. 144—147.

2) E. J. Houston, On the change of colour produced in certain chemical compounds by heat. J. Franklin Instit. **62**. p. 115—127 (1871), auch Chem. News. **24**. p. 177—180, 188 —189 (1871).

3) Ch. R. S. Tichborne, On the action of heat upon solutions of hydrated salts. Chem. News. **25**. p. 133—135 (1872).

4) W. N. Hartley, The action of heat on the absorption spectra and chemical constitution of saline solutions. Dublin Trans. (2) 7. p. 253—312 (1900).

74. In einer umfangreichen Untersuchung über die Fluorescenz- und Absorptionsspectra einer Unzahl von Uransalzen besprechen Morton und Bolton[1]) auch den Einfluss der Temperatur. Sie finden, dass im Allgemeinen mit steigender Temperatur die Banden nach grösseren Wellen hin rücken und gleichzeitig die Absorption wächst; eine Ausnahme scheinen die Nitrate und Acetate, sowie das Uranylsulfat zu machen, deren Banden unverändert bleiben. Ich will einige Zahlenbeispiele geben; die Verf. messen nach der Bunsenschen Scala, wobei D auf 50 fällt, kleinere Zahlen grösseren Wellenlängen entsprechen:

Carbonat von Ammoniak und Uran

24°:	104.2,	113.4,	123.7,	133.4,	144.0,	153.0
86°:	102.6,	112.5,	122.0,	131.2,	142.8,	152.0

Carbonat von Kalium und Uran

24°:	103.0,	113.0,	123.8,	133.8,	144.4,	153.0
86°:	101.8,	111.7,	122.2,	132.0,	142.8,	152.0.

Bei dieser Gelegenheit wird auch das Absorptionsspectrum von übermangansaurem Kali erwähnt, welches sich derselben Regel fügt:

24°:	54.7,	63.3,	72.0,	80.6,	88.9
86°:	53.8,	62.4,	70.8,	79.8,	88.0.

Über diese letzte Substanz äussert sich auch Hiebendaal[2]); er untersucht sie bei 20°, 40° und 80°, findet aber keine Spur von Verschiebung der Banden. Seine Abhandlung enthält für zahlreiche Stoffe Angaben über den Einfluss der Temperatur; er sagt: mit steigender Temperatur bleiben die Banden im Allgemeinen an ihrer Stelle, werden aber schwächer. Die Endabsorption dagegen wird stärker und schiebt sich in das Spectrum hinein, so dass die Substanz undurchsichtiger wird, namentlich am violetten Ende.

75. Besonders eingehende Untersuchungen verdanken wir Hartley[3]); sie sind im Wesentlichen schon in den Jahren 1874 und 1875 ausgeführt worden, indessen damals nur in ganz kurzen Auszügen veröffentlicht. Die ausführliche Publication mit Hinzufügung neuer Beobachtungen stammt erst aus dem Jahre 1900. Der Zweck der Untersuchung war nicht sowohl der, den Einfluss der Temperatur auf die Lage der Absorption nachzuweisen, als zu zeigen, dass im Gegensatz zu der Annahme von Ostwald jedem Salzmolecel sein besonderes Absorptionsspectrum zukommt, wenn es nicht bei der Auflösung chemisch verändert wird. Um das nachzuweisen, wird aber auch vielfach der Einfluss der Temperatur untersucht, da sie chemische Zersetzungen begünstigt. Hartley kommt durch seine Untersuchungen an Salzen von Ni, Co[4]), Cr u. s. w. zum

1) H. Morton and Carrington Bolton, Investigation of the fluorescent and absorption spectra of the uranium salts. Chem. News. **28**. p. 47—50, 113—116, 164—167, 233—234, 244—246, 257—259, 268—270 (1873).

2) J. M. Hiebendaal, Onderzoek over eenige Absorptiespectra. Acad. Proefschr. Utrecht 1873. Goringhem bei Horneer. 96 pp.

3) W. N. Hartley, siehe ausser der eben genannten Hauptarbeit nach: Proc. Roy. Soc. **22**. p. 241—243 (1874) und ibid. **23**. p. 372—373 (1875); Chem. News. **65**. p. 15—16 (1892).

4) Ueber Cobaltsalze liegen auch Bemerkungen von A. Étard vor: C. R. **120**. p. 1057—1060 (1895).

Schluss, dass der Einfluss von Wärme auf wässrige Lösungen von Salzen, die nicht Hydrate bilden, darin besteht, dass die Absorption zunimmt, und zwar namentlich die am violetten Ende. Wenn Verschiebungen von Banden eintreten, sind sie gering. Dies sei ein rein physicalischer Vorgang, der erklärt werden könne durch die Zunahme der Amplitüde der molecularen und intramolecularen Schwingungen. Sobald eine erhebliche Aenderung des Spectrums eintritt, sei es in Bezug auf die Menge oder die Wellenlänge des absorbirten Lichtes, ist das immer die Folge einer Veränderung in der Zusammensetzung des Molecels, nämlich eine Abspaltung von Wasser oder ein Zerfall in die basische Verbindung und freie Säure. In letzterem Falle trete beim Abkühlen der ursprüngliche Zustand entweder gar nicht wieder ein, oder sehr langsam, nach Tagen oder Wochen. — Ich werde auf diese Abhandlungen noch näher einzugehen haben, wenn ich ihren eigentlichen Gegenstand, die Farbe der Ionen, bespreche.

Ich will hier nur noch die Messungen Hartleys für den Einfluss der Temperatur auf Kaliumpermanganat anführen. Die Banden liegen bei

16°:	534—529,	513—505,	495—485,	478—470
100°:	unklar	519—505,	501—488,	481—471.

Farbenänderungen bei Temperaturänderung der Cobaltsalze, welche auf Bildung oder Zersetzung von Hydraten zurückzuführen sind, erwähnt auch Russell.[1]) Carnelley und Alexander[2]) sagen, bei den metallischen Derivaten von Ortho- und Paranitrophenol rücke ausnahmslos die Farbe nach Roth mit steigender Temperatur.

Bremer[3]) hat für eine grosse Anzahl von Stoffen, welche Absorptionsstreifen zeigen, also namentlich Farbstoffe, den Einfluss der Temperatur auf die Wellenlänge der Absorptionsmaxima dieser Streifen gemessen. Neben Farbstoffen werden noch Kaliumpermanganat und einige Uranylsalze behandelt. In allen Fällen findet sich eine Verschiebung der Streifen nach Roth mit wachsender Temperatur. Als Beispiel will ich übermangansaures Kali geben, für welches schon oben mehrere sich zum Theil widersprechende Angaben gemacht wurden:

20°:	574.9,	550.9,	524.0,	505.8,	486.4
40°:	576.0,	551.5,	526.3,	506.4,	487.1
60°:	576.5,	552.9,	527.0,	507.5,	488.1
80°:	576.8,	553.7,	527.6,	508.5,	489.7.

Eine merkwürdige Abweichung zeigen die Thioninderivate; in allen Lösungsmitteln verschieben sich ihre Streifen nach kürzeren Wellenlängen, zum Theil sehr bedeutend. Ich will auch davon einige Beispiele geben:

1) W. J. Russell, On the absorption spectra of cobalt salts. Proc. Roy. Soc. **32**. p. 258—272 (1881).

2) Th. Carnelley and J. Alexander, The colour of some carbon compounds. Chem. News. **57**. p. 217—218 (1888).

3) H. Bremer, Einfluss der Temperatur gefärbter Lösungen auf die Absorptionsspectren derselben. Inaug.-Diss. Erlangen 1890. Im Auszug: Zs. f. anorg. Chem. **1**. p. 104—125 (1892).

Salzsaures Thionin in Alcohol hat zwei Streifen, die bei 20° liegen bei: 606.9 und 564.4, bei 70° bei 604.5 und 562.7.

Dimethyldiäthylthionin HJ	in Alcohol:	bei 20°: 659.9,	bei 70°: 658.9
" "	" Chloroform:	bei 20°: 658.9,	bei 60°: 657.3
" "	" CS_2:	bei 20°: 668.5,	bei 40°: 665.3
Diäthylthionin asym.	" Wasser:	bei 20°: 644.6,	bei 80°: 641.4
" "	" Alcohol:	bei 20°: 634.1,	bei 70°: 630.0

Vernon[1]) untersucht Lösungen von Salzen von Cu, Ni, Co, Cr, U, Fe. Er findet, dass bei fast allen zwischen 30° und 60° die Farbe mit der Temperatur zunimmt, nur bei einzelnen wenigen ist kein Einfluss vorhanden. Er meint, die Farbenzunahme beruhe durchaus auf chemischer Wirkung, Hydratation.

Schumann[2]) untersucht geschmolzenes Bromsilber; die Absorption beginne bei $\lambda = 470$, rücke mit steigender Temperatur bis Gelb und dann trete bei D ein scharfes Absorptionsband auf. Erhitzt man noch weiter, so verbreitert es sich, namentlich nach Roth zu.

Rizzo[3]) erhitzt das unter dem Namen Brewstersches Salz bekannte Doppeloxalat von Cr und K, welches Absorptionsbanden und eine scharfe Linie zeigt. Die Banden sollen sich nach Roth verschieben, z. B. das Maximum des zweiten Bandes von 590 bei 16° bis 604 bei 180°, die scharfe Linie aber behält genau ihren Platz bei 704.

Sabatier[4]) verfolgt die Farbenänderung des Bromür von Kupferoxydul, die von Blau nach Grün erfolgt. Er findet, dass dies auf Bildung des Anhydrids beruht, da concentrirte Lösungen oder solche in Alcohol auch die grüne Farbe zeigen.

76. Einen Anfang zu exacten Messungen für die uns beschäftigende Frage liefern Nichols und Spencer.[5]) Sie messen photometrisch die Menge des durch verschiedene Flüssigkeiten durchgelassenen Lichtes bei verschiedenen Temperaturen und für verschiedene Wellenlängen. Angegeben wird die „Durchlässigkeit", d. h. das Verhältniss des auffallenden Lichtes zu dem durchgelassenen; die Reflection ist also nicht in Rechnung gezogen, die Absorptionsverluste erscheinen zu gross. Neben den Zahlen geben die Autoren noch Curven und zwar isochromatische Curven, welche die Durchlässigkeit für eine Wellenlänge als Function der Temperatur darstellen, und isotherme Curven, welche die Durchlässigkeit im ganzen Spectrum für eine Temperatur darstellen.

1) H. M. Vernon, On the dissociation of electrolytes in solution as shown by colorimetric determinations. Chem. News. **66**. p. 104—105, 114—115, 141—144, 152—154 (1892).

2) V. Schumann, Das Absorptionsspectrum des Bromsilbers bei steigender Temperatur. Eders Jahrb. f. Photogr. **7**. p. 160—165 (1893).

3) G. B. Rizzo, Sulle proprietà delle linee e delle bande negli spettri d'assorbimento. Nuovo Cim (3) **35**. p. 132—136 (1894).

4) P. Sabatier, Sur le bromure cuivrique. C. R. **118**. p. 980—983, 1042—1045, 1144—1146, 1260—1263 (1894).

5) E. L. Nichols and Mary C. Spencer, The influence of temperature upon the transparency of solutions. Phys. Rev. **2**. p. 344—360 (1895).

Die untersuchten Lösungen lassen sich in vier Klassen theilen: 1. solche, bei denen im ganzen Spectrum eine Aenderung eintritt, die mit der Erwärmung wieder verschwindet. 2. Solche, bei denen nur in einzelnen Theilen des Spectrums wieder verschwindende Aenderungen auftreten. 3. Solche, bei denen die Temperatur gar nicht die Absorption verändert; die isochromatischen Curven sind dann gerade Linien, parallel der Axe. 4. Lösungen, bei welchen dauernde Veränderungen eintreten. — Zu der ersten Gruppe gehören Cobaltammoniumsulfat und Kaliumbichromat. Für die erste Substanz ergeben die Messungen z. B. folgende Zahlen.

Temperatur	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
λ = 6867	0.76	0.76	0.69	0.68	0.65	0.64	0.61
5896	0.58	0.57	0.56	0.56	0.52	0.51	0.50
5500	0.21	0.20	0.19	0.19	0.17	0.15	0.15
5200	0.07	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05	0.04
4900	0.07	0.067	0.05	0.06	0.06	0.05	0.05
4700	0.14	0.12	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10
4500	0.08	0.07	0.07	0.07	0.06	0.05	0.05

Die Fig. 23 giebt die Isothermen für 20° und 80°; man sieht, dass die Durchlässigkeit mit wachsender Temperatur erheblich abnimmt. Die Isochromaten erweisen sich hier, wie überall, soweit die Genauigkeit der Beobachtungen reicht, als grade Linien, d. h. die Abnahme der Durchlässigkeit ist proportional der Zunahme der Temperatur. — Zu der zweiten Klasse gehören Kaliumchromat, Natriumbichromat, Kupfersulfat, Chromsulfat, Kaliumeisencyanid. Als Beispiel gebe ich (Fig. 24) die Isothermen für Kupfersulfat bei 20° und 80°. Zur dritten Gruppe werden gerechnet: Wasser, Cochenille, Natriumnitrat, Nickelsulfat, zur vierten: Kupferacetat, Ferrichlorid, Kaliumpermanganat, Kupfer- und Nickel-Chlorid. In dieser letzten Gruppe, deren

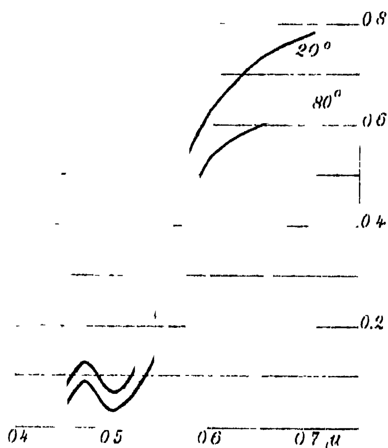


Fig. 23.

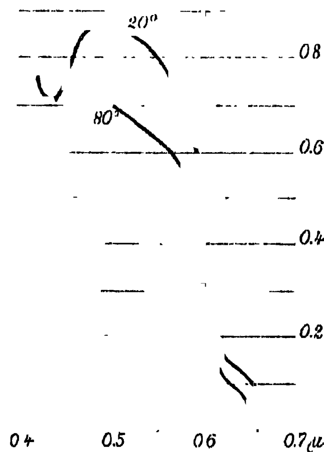


Fig. 24.

Temperaturänderung also beim Abkühlen nicht verschwindet, wo somit chemische Aenderungen eingetreten sein müssen, ist die Veränderung mit der Temperatur theils langsam und continuirlich, theils tritt sie bei einer bestimmten Temperatur ziemlich plötzlich auf. Die Verfasser geben die in Fig. 25 dargestellte Zeichnung, welche Isochromaten der fünf Substanzen enthält. a bezieht sich auf Kupferchlorid für die Wellenlänge 470, b auf Kupferacetat, λ 550, e auf Kaliumpermanganat, λ 620, d auf Ferrichlorid, λ 505, c auf Nickelchlorid, λ 550. Alle Curven zeigen eine Abnahme der Durchlässigkeit mit steigender Temperatur ausser c. Es ist indessen zu bemerken, dass solche Curven für eine einzelne Wellenlänge überhaupt sehr wenig bedeuten: ist an der zufällig gewählten Stelle bei niedriger Temperatur grade der Rand einer Bande, so kann durch Verschiebung derselben die Undurchlässigkeit stark zunehmen oder auch abnehmen, je nachdem an welchem Rand man misst.



Fig. 25.

Ich habe noch eine Untersuchung von Liveing[1]) zu erwähnen, die sich mit Salzen von Di und Er beschäftigt. Es zeigt sich, dass bei allen Salzlösungen der Einfluss ein doppelter ist: die Absorptionsbänder werden breiter aber schwächer; ferner ist bei Nitraten eine continuirliche Absorption im Ultraviolett vorhanden, und diese nimmt mit der Temperatur an Stärke zu und erstreckt sich weiter nach Roth hin; eine Verschiebung der Absorptionsbänder scheint nicht einzutreten.

77. Ueberblicken wir die im Vorigen besprochenen Angaben, so zeigen sich eine ganze Anzahl von Widersprüchen. Es scheint aber doch etwa Folgendes ziemlich sicher zu sein: Alle grösseren Aenderungen, welche bei Salzlösungen durch Temperatursteigerung hervorgebracht werden, sind ausnahmslos auf chemische Aenderungen zurückzuführen, wenn auch die Art der Aenderung in vielen Fällen unbekannt oder strittig ist. Sehr oft macht sich die chemische Veränderung dadurch kenntlich, dass die Lösung beim Abkühlen ihre ursprüngliche Farbe gar nicht zurückerhält, oder erst sehr langsam.

Aber auch in Fällen, wo chemische Aenderungen ausgeschlossen erscheinen, finden wir Wirkungen der Temperatur, die sich meist darin äussern, dass die

1) G. D. Liveing, On the effects of dilution, temperature and other circumstances, on the absorption spectra of solutions of Didymium and Erbium salts. Cambr. Phil. Trans. **18.** p. 298—315 (1899).

Lösung undurchsichtiger wird, ihr Farbton sich nach Roth zu verschiebt. Untersucht man diese Wirkung spectroscopisch, so findet man, dass sie wohl der Hauptsache nach davon herrührt, dass die Endabsorption im Ultraviolett oder überhaupt auf der Seite der kürzeren Wellen an Intensität zunimmt und sich gleichzeitig auf immer längere Wellen erstreckt.

Wenn die Substanz Absorptionsbänder besitzt, so scheint es, dass dieselben sich mit steigender Temperatur im Allgemeinen nach Roth hin verschieben und sich gleichzeitig verbreitern. Scharfe Absorptionslinien nehmen daran nicht Theil. Es wäre möglich, dass das Vorrücken nach Roth desto stärker ist, je breiter die Banden sind, d. h. je mehr sie sich dem Character continuirlicher Absorption nähern.

Für die Erklärung der Wirkungen wüsste ich nichts zu dem hinzuzufügen, was bei den festen Körpern gesagt ist; wir wissen nichts und können uns nur in einigen mehr oder weniger plausiblen Hypothesen ergehen über die Aenderung der Dimensionen oder Kräfte der Molecel mit der Temperatur. Die Erklärung von Wolchonsky[1]) wird kaum irgend jemand geneigt sein anzunehmen: nach ihm sind alle Aenderungen nur eine Folge der grösseren Geschwindigkeit der Molecel und einer Verbreiterung nach dem Dopplerschen Princip. Abgesehen davon, dass man gar nicht Verbreiterung sondern Verschiebung beobachtet, passt die Grössenordnung absolut nicht: die Verschiebungen würden Geschwindigkeitsänderungen von vielen Tausenden von Kilometern in der Secunde entsprechen.

78. Es bleibt uns der Einfluss der Temperatur auf Gase zu besprechen. Nur sehr vereinzelte Thatsachen liegen hier vor. Das bekannteste Beispiel liefert salpetrige Säure: bei niedriger Temperatur ist dies ein völlig farbloser fester Körper; er verwandelt sich bei Erwärmen in eine Flüssigkeit, dann in ein Gas, und gleichzeitig ändert sich die Farbe durch Gelb in Rothbraun, welches immer dunkler wird, so dass das Gas schliesslich schwarz erscheint. In diesem Falle kann kein Zweifel bestehen, dass wir es mit chemischer Aenderung zu thun haben: durch Zerfall entsteht aus der farblosen salpetrigen Säure Untersalpetersäure, die gefärbt ist, und ein äusserst characteristisches Absorptionsspectrum zeigt, welches zuerst von Brewster[2]) entdeckt und dann sehr häufig[3]) näher untersucht worden ist. Mit steigender Temperatur nimmt

1) E. Wolchonsky, Einfluss der Temperatur auf die Absorptionsspectra. Warschau. Univ. Jsw. 1898. Nr. 4*. Fortschr. **54**, 2. p. 58 (1898).

2) D. Brewster, Observations on the lines of the solar spectrum, and on those produced by the earth's atmosphere, and by the action of nitrous acid gas. Trans. Roy. Soc. Edinb. **12**, III. p. 519—530 (1834), auch Phil. Mag. (3) **8**. p. 384—392 (1836).

3) Ohne hier die gesammte Litteratur über das Absorptionsspectrum von NO_2 zusammenstellen zu wollen, gebe ich einige Arbeiten an, die sich vornehmlich mit dem Einfluss der Temperatur beschäftigen: E. Luck, Ueber das Verhalten der salpetrigen Säure und Untersalpetersäure gegen durchfallendes Licht. Zs. f. analyt. Chem. **8**. p. 402—405 (1869). J. Moser, Die Spectren der salpetrigen und der Untersalpetersäure. Wiedem. Ann. **2**. p. 139—140 (1877). A. Schuster, The spectra of chemical compounds. Nat. **16**. p. 193—194 (1877). L. Bell, Notes

die Dissociation und damit die Färbung des Gemisches zu. Wie die Untersuchung der Spectren zeigt, werden mit steigender Temperatur die Absorptionslinien intensiver, verbreitern sich und fliessen schliesslich nahezu zusammen. Die Erhöhung der Temperatur wirkt also in diesem Falle zunächst nur insofern als sie Vermehrung der absorbirenden Moleceln hervorbringt. Dann aber scheint die weitere Dunkelheitszunahme auf veränderter Absorption in den unveränderten NO_2-Moleceln zu beruhen.

Aehnliche Veränderungen sind auch beim Schwefeldampf[1]) beobachtet: bei mässiger Temperatur lässt er nur Roth hindurch. Bei höherer Temperatur dehnt sich der Dampf plötzlich aus und gleichzeitig werden Banden sichtbar. Hier liegt die Dissociation des anfangs complicirten Molecels in ein einfacheres auf der Hand. Nach Howe und Hamner[2]) ist der Dampf bei der Siedetemperatur des S orangefarbig, wird dunkler roth bis 500°, dann wieder heller. ist bei 634° strohgelb. — Na-dampf[3]) absorbirt bei mässiger Temperatur continuirlich beide Enden des Spectrums; dann treten Banden auf, dann die D-Linien, die allmählich stärker werden, während die Banden verblassen, und schliesslich allein übrig bleiben. Hier liegen offenbar drei verschiedene Na-Molecel vor.

Aehnliches zeigt sich auch bei Jod und in anderen Fällen.[4]) Doch will ich darauf nicht näher eingehen, weil diese Wirkung der Wärme uns hier nicht interessirt. So bleibt im Wesentlichen als einzige Wirkung die Verbreiterung der Absorptionslinien, und wir sind damit auf das analoge Problem zurückgeführt, welches wir in der Verbreiterung der Emissionslinien ausführlich erörtert haben, ein Problem, welches zwar zahlreiche Versuche der Lösung hervorgerufen hat, aber bisher nicht gelöst worden ist.

Von Weiss[5]) war für NO_2 behauptet worden, dass mit der Verbreiterung eine Verschiebung Hand in Hand gehe; dass das nur auf ungenügenden Beobachtungen beruhte, dass bei derartigen Absorptionsspectren niemals Verschiebungen von Linien auftreten, ist wiederholt nachgewiesen worden, z. B. von Moser und von Hasselberg.[6])

on the absorption spectrum of nitrogen peroxide. Amer. Chem. J. **7**. p. 32—34 (1885). Die ausführlichste Zeichnung lieferte B. Hasselberg, Studien auf dem Gebiete der Absorptionsspectralanalyse. Mém. Ac. St. Pétersb. (7) **26**. Nr. 4 (1878).

1) D. Gernez, Sur les spectres d'absorption des vapeurs de soufre, d'acide sélénieux et d'acide hypochloreux. C. R. **74**. p. 803—805 (1872).

2) J. L. Howe and S. G. Hamner, J. Amer. chem. soc. **20**. p. 757—759 (1898)*. Zs. physik. Chem. **36**. p. 116 (1901).

3) H. E. Roscoe and A. Schuster, Note on the absorption spectra of potassium and sodium at low temperatures. Proc. Roy. Soc. **22**. p. 362—364 (1874). Siehe auch A. Schuster, Nat. **16**. p. 193—194 (1877).

4) Erwähnt sei noch, dass nach W. Dudley, Chem. News. **66**. p. 163—165 (1892), Na-Dampf erst purpurroth, dann gelb aussieht, K-Dampf grün und violett, Ag-Dampf weiss resp. gelbgrün.

5) A. J. Weiss, Wien. Ber. **43**, II. p. 208—214 (1861), auch Pogg. Ann. **112**. p. 153—155 (1861).

6) Siehe die oben citirten Abhandlungen; ferner B. Hasselberg, Untersuchungen über das Absorptionsspectrum des Broms. K. Svenska, Vet. Ak. Handl. **24**. No. 3 (1891).

Wenn man will, kann man freilich auch für Gase oder Dämpfe ein Rücken der Absorption nach längeren Wellen mit der Temperatur construiren: es zeigt sich nämlich in vielen Fällen, dass die Banden im Violett am stärksten sind, nach Roth hin abnehmen, so dass bei gewisser Schichtdicke nur die Absorption der kürzeren Wellen sichtbar ist. Erhitzt man und verstärkt damit die Absorption, so werden die kurzwelligen Banden so stark, dass sie zusammenfliessen, während die langwelligen auftreten. Genau denselben Effect aber erzielt man auch, wenn man die Schicht dicker macht, ohne die Temperatur zu ändern. Wir haben also hier keine Verschiebung der Absorption vor uns, sondern einfach eine Verstärkung des ganzen Spectrums. Ich kann daher Königsberger[1]) durchaus nicht zustimmen, wenn er sagt, die Gase verhielten sich ebenso wie feste und flüssige Körper, und er habe bei Br und NO_2 die Verschiebung beobachtet. Er beruft sich dabei noch auf merkwürdige Beobachtungen von Paschen[2]), welcher fand, dass Absorptionsbanden von H_2O und CO_2 sich mit der Temperatur verschieben. Allein bei der winzigen Dispersion, welche bei diesen bolometrischen Messungen vorhanden war, kann man gar nicht sagen, was hier eigentlich vorging. Aller Wahrscheinlichkeit nach haben wir es mit Gruppen von Banden zu thun, und mit veränderter Temperatur verschiebt sich der Schwerpunkt einer solchen Gruppe; es würden dann Erscheinungen sein, die denen von Weiss ähnlich sind. Aber man darf nicht in die falsche Deutung von Weiss zurück verfallen.

E) Einfluss der Concentration bei wässrigen Lösungen.

79. Im Jahre 1857 hat Gladstone[3]) eigenthümliche Resultate seiner Beobachtungen über die Absorptionsspectra von Salzlösungen veröffentlicht; er findet, alle Verbindungen einer besonderen Basis oder Säure übten dieselbe Wirkung auf die Lichtstrahlen aus, d. h. erzeugten das gleiche Absorptionsspectrum, mit welchem anderen Bestandtheil sie auch in dem Salze verbunden sein mögen. Daraus folge, dass, wenn zwei Körper vereinigt sind, die beide absorbiren, nur das durchgelassen wird, was keiner von ihnen absorbirt. Wird z. B. eine rothe Säure mit einer blauen Basis verbunden, so entsteht nicht etwa ein purpurfarbiges Salz, sondern etwa ein grünes. Gladstone führt eine ganze Reihe von Beispielen an, die diesen Schluss beweisen sollen, und belegt sie durch Abbildungen; ich kann indessen nicht sagen, dass ich die Figuren sehr beweiskräftig finde. So soll namentlich die Absorption der Chromsäure sich in den Chromaten wieder finden, eventuell noch vermehrt um die

1) J. Königsberger, Ueber die Abhängigkeit der Absorption des Lichtes in festen Körpern von der Temperatur. Drudes Ann. **4**. p. 796—810 (1901), siehe p. 806.

2) F. Paschen, Ueber die Emission erhitzter Gase. Wiedem. Ann. **50**. p. 409—443 (1893). Siehe auch Wiedem. Ann. **53**. p. 334—336 (1894).

3) J. H. Gladstone, On the use of the prism in qualitative analysis. Q. J. chem. Soc. **10**. p. 79—91 (1858). On the colour of salts in solution, each constituent of which is coloured. Phil. Mag. (4) **14**. p. 418—423 (1857). Siehe auch Proc. Roy. Instit. **2**. p. 336—343 (1857); Rep. Brit. Ass. 1857. Not. & Abstr. p. 8.

Absorption des Metalls. Nur das Chromat von Chrom soll eine Ausnahme machen, nach der Zeichnung aber auch das von Uran. Ferner führt er Cobaltsalze, Kupfersalze, Permanganate an, aber fast überall findet er selbst erhebliche Differenzen. Cl, Br, J seien stark gefärbt; aber in Säuren und mit den meisten Metallen sei ihre Absorption nicht sichtbar. Nur in der concentrirten Lösung der Verbindungen mit Au, Pt, Pd, schwach auch mit Cu und Ni sei ihre Wirkung sichtbar. Bei starker Verdünnung bleibe indessen nur die Absorption des Metalls übrig.

In einer weiteren Arbeit untersucht Gladstone[1]) den Einfluss der Temperatursteigerung auf Salzlösungen; sie wirke im Allgemeinen wenig, in derselben Richtung wie Verdickung der absorbirenden Schicht; manchmal träten auch grosse Aenderungen ein, die auf chemische Aenderung zu schieben seien, dann wirke die Temperatur entgegengesetzt, wie Verdünnung der Lösung. Gladstone hat hier also offenbar Hydratbildung oder Zersetzung im Auge. In einer letzten Arbeit[2]) endlich wird die Einwirkung von zunehmender Verdünnung besprochen: man sollte erwarten, dass eine bestimmte Menge Salz gleich viel absorbire, ob sie mit viel oder wenig Wasser vermischt sei; in der Mehrzahl der Fälle sei das auch richtig, aber nicht immer. Er schliesst, er sei der Meinung, „that water does not act upon a salt dissolved in it in a manner analogous to that of the hydracids, but I hesitate to draw any conclusion as to the rational constitution of a dissolved salt".

Diese Resultate waren sehr auffallend; sie sagen ja nichts anderes aus, als dass in Lösungen von Salzen nicht die Eigenschaft der Verbindung sich in der Absorption äussert, sondern die Eigenschaften ihrer Bestandtheile. Wenn man sich also auf den Standpunkt stellt, dass die Strahlen absorbirt werden, deren Schwingungszahl identisch ist mit der der absorbirenden Theilchen so würde die Thatsache bedeuten, dass z. B. die Schwingungszahl irgend eines basischen Molecels gar nicht dadurch geändert wird, dass dasselbe mit irgend einer beliebigen Säure verbunden ist. Da aber die Schwingungszahl eines Körpers von seiner Constitution abhängt, hätte man aus Gladstones Resultaten den Schluss ziehen müssen, dass in einer Lösung ein Salz überhaupt nicht mehr als solches vorhanden, sondern in seine Bestandtheile dissociirt ist. Vielleicht hat Gladstone an etwas derartiges gedacht, wenn er von der besonderen Wirkung des Wassers spricht.

Bei der damaligen geringen Kenntniss der Absorptionsspectra scheint indessen die Sache wenig Verwunderung hervorgerufen zu haben, und es sind keine Versuche zu ihrer Erklärung gemacht worden. Wenige Jahre später

1) J. H. Gladstone, On the effect of heat on the colour of salts in solution. Phil. Mag. (4) 14. p. 423—426 (1857).

2) J. H. Gladstone, On the chemical action of water on soluble salts. Proc. Roy. Soc. 9 p. 65—70 (1857).

gab Miller[1]) eine gewisse Bestätigung: er sagt, in manchen Fällen sei die besondere diactinische oder adiactinische Eigenschaft eines Elementes auch nachweisbar in einfacheren Verbindungen, und er führt als Beispiel S an, der in manchen Verbindungen die kurzen Wellen stark absorbire, aber freilich nicht in allen. Ebenso nennt er Salpetersäure, welche allein oder in Verbindung mit irgend einem Metalloxyd in Wasser eine characteristische Absorption der kürzeren Wellen hervorrufe. Soret[2]) bestätigt die Beobachtung Gladstones für die Chromate: die neutralen Chromate von Na, K, Ammoniak, das Bichromat von K und Ammoniak liefern dasselbe characteristische Spectrum mit Absorptionsbanden im Sichtbaren und Ultraviolett. Auch Landauer[3]) führt ein Beispiel an: das Sulfat, Nitrat, Chlorhydrat, Oxalat, Tartrat, Pikrat des Safranin liefern in Lösung das Spectrum des Safranin. Auffallend ist, dass bei dem letzten Salze nicht auch die starke Absorption der Pikrinsäure sichtbar ist; darin liegt somit ein Widerspruch gegen Gladstone.

Hiebendaal[4]) dagegen, dessen Abhandlung ich schon wiederholt zu erwähnen hatte, sagt, die Gladstoneschen Schlüsse seien nicht richtig, da er z. B. von verschiedenen Chromsalzen, Cobalt- oder Ni-Salzen ganz verschiedene Spectra erhält.

In der That kann nach unseren heutigen Kenntnissen von einer Gültigkeit des Gladstoneschen Gesetzes keine Rede sein; es lassen sich hunderte von Beobachtungen anführen, die ihm widersprechen. Trotzdem steckt ein wahrer Kern darin.

80. Auf ein ganz anderes Niveau wurde die Frage erhoben durch die Annahme, dass in wässrigen Lösungen die Salze nicht als solche vorhanden sind, sondern sich im Zustande electrolytischer Dissociation befinden, d. h. mehr oder weniger in ihre Ionen zerfallen sind. Die Hypothese, dass im Wasser selbst stets einige Moleceln in Wasserstoff und Hydroxyl dissociirt seien, dass ebenso jedes Salz in Wasser in seine Ionen zerfalle, desto mehr, je verdünnter die Lösung ist, wurde bekanntlich von Arrhenius in die Wissenschaft eingeführt, und hat sich in der theoretischen Chemie als sehr fruchtbar erwiesen. Da nach ihr in sehr verdünnten Lösungen nur noch Ionen vorhanden sind, die Lösungen aber doch noch gefärbt sein können, so ergiebt sich, dass die Ionen selbst die Farbe erzeugen müssen. Ihre Farbe kann aber natürlich sehr verschieden von der des Salzes sein, da wir es mit einem anderen schwingungsfähigen Complex zu thun haben.

---

1) W. A. Miller, On the photographic transparency of various bodies, and on the photographic effect of metallic and other spectra obtained by means of the electric spark. Phil. Trans. **152**, II. p. 861—887 (1862).

2) J. L. Soret, Recherches sur l'absorption des rayons ultraviolets par diverses substances. Arch. sc phys. et nat. (2) **61**. p 322—359 (1878).

3) J. Landauer, Zur Kenntniss der Absorptionsspectra. Ber. Chem. Ges. **11**. p. 1772—1775 (1878).

4) J. M. Hiebendaal, Onderzoek over eenige Absorptiespectra. Acad. Proefschr. Utrecht 1873.

Es ergiebt sich aus dieser Auffassung, dass in einer wässrigen Salzlösung drei verschiedene Körper Farbe hervorrufen können: das Salzmolecel und die beiden Ionen; bei zunehmender Verdünnung verschwindet die Farbe des ersteren, es wächst die Farbigkeit durch die Ionen; wenn einer oder zwei dieser Bestandtheile farblos ist, so liegen die Verhältnisse einfacher, es muss dann beim Verdünnen die Farbigkeit zunehmen oder abnehmen. Die Temperatursteigerung muss nach dieser Auffassung, da sie im Allgemeinen die Dissociation befördert, wirken wie Verdünnung mit gleichzeitiger Verdickung der Schicht. Das Beersche Gesetz kann offenbar nicht gelten, die Concentrationsänderung kann nicht durch eine äquivalente Verdickung der Schicht compensirt werden.

Wir haben in dieser Auffassung nun auch eine Erklärung für die Beobachtungen von Gladstone: gleiche Farbe tritt in den Lösungen verschiedener Salze derselben Base auf, wenn das gleiche basische Ion entsteht, nicht in den Fällen, wo ein verschiedenes sich bildet.

Die Hypothese der electrolytischen Dissociation in ihrer Anwendung auf die Absorptionsspectra von Lösungen hat nun eine ausserordentlich umfangreiche Litteratur hervorgerufen, die sich zum Theil dafür, zum weitaus grösseren Theil dagegen ausspricht. Es handelt sich dabei im Wesentlichen um die Frage: entsteht das Spectrum durch das Salzmolecel, hat jedes besondere Salz sein characteristisches Spectrum, oder werden wirklich bei genügender Verdünnung die Spectra aller Salze derselben Base identisch, wenn die Säureionen farblos sind, oder ebenso die aller Salze mit gleicher Säure und farblosen Kationen. Ich will zur Darstellung dieser Streitfrage zunächst die Arbeiten anführen, welche sich für electrolytische Dissociation aussprechen, dann die der Gegner.

81. Es scheint, dass Ostwald zuerst[1]) den Schluss auf die Absorptionsspectra gezogen habe; er hat denn auch zuerst in einer umfangreichen Untersuchung[2]) den Beweis für die Richtigkeit erbringen wollen und den Namen „Farbe der Ionen“ eingeführt. Er verfährt dabei so, dass er die Spectra von z. B. 13 Permanganaten in starker Verdünnung theils mit dem Auge misst in Bezug auf die Lage von vier Absorptionsstreifen, theils die Spectra photographirt. Letzteres ist besonders wichtig, da sich dabei noch Unterschiede ergeben könnten, die nur die Intensität, nicht die Lage der Absorptionsbanden betreffen. Es wird das Permanganat von H, K, Na, Ammonium, Li, Ba, Mg, Al, Zn, Co, Ni, Cd, Cu untersucht. Die Messungen für das Maximum des ersten Streifens liegen nach willkürlicher Scala zwischen 2601 und 2603, für den zweiten zwischen 2697 und 2700, für den dritten zwischen 2802 und 2804, für den vierten zwischen 2912 und 2914, d. h. die Differenzen liegen durchaus innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler. Ebenso zeigt die veröffentlichte Photographie keinen Unterschied der einzelnen Salze, es liegt somit scheinbar eine vollkommene Bestätigung der Annahme vor.

1) W. Ostwald, Zs. f. physik. Chem. 3 p. 601 (1889).

2) W. Ostwald, Ueber die Farbe der Jonen. Zs. f. physik. Chem. 9. p. 579—602 (1892).

In gleicher Weise werden 10 Salze des Fluoresceïn, je 10 Salze des Eosin gelbstich und Eosin blaustich, des Jodeosin, des Dinitrofluoresceïn untersucht, die alle Absorptionsstreifen zeigen und daher besonders günstig für die Erkennung von Unterschieden sind. In allen Fällen sind die Spectra innerhalb der Versuchsfehler absolut identisch. Ich will aber gleich hier bemerken, dass sowohl Krüss[1]) wie Knoblauch[2]) in Bezug auf die Eosinsalze zu einem völlig anderen Ergebniss gelangt sind. Ostwald will diesen Widerspruch durch die Annahme aufklären, dass es zwei sehr ähnliche Eosine gebe, die in verschiedenen Producten verschieden gemischt seien. Mir scheint, dass dies wohl die Widersprüche von Knoblauch, nicht die von Krüss erklären kann.

Ferner werden Salze vom Tetrabromderivat des Orcinphtaleïn, Salze der Rosolsäure, 17 Salze des Diazoresorcin, des Diazoresorufin untersucht. Bei den Salzen der Chromoxalsäure zeigen sich kleine Abweichungen für die Salze von Cu und Al, welche auf Hydrolyse geschoben werden. Die Salze des Safrosin dagegen zeigen wieder ausnahmslos Bestätigung.

In allen diesen Fällen war das Anion der färbende Bestandtheil, in den folgenden ist es das Kation: je 20 Salze des p-Rosanilin und des Anilinviolett. Bei letzterem fallen freilich einige Salze ganz heraus. Ostwald sagt, sie seien unlöslich; dann sollten sie gar keine Absorption ausüben; in den publicirten Photographien scheint mir aber eine solche vorhanden zu sein, die von den übrigen Salzen abweicht. Es folgen endlich Salze des Chrysanilin und des Chrysoidin; bei letzteren sind ziemlich erhebliche Unterschiede vorhanden, die sich aber durch Hydrolyse erklären, da sie durch Zusatz von der betreffenden Säure zu der Lösung vollständig verschwinden. Im Ganzen hat Ostwald so 300 verschiedene Salze untersucht und in allen Fällen das erwartete Resultat gefunden, ausser wenn die Störungen der Hydrolyse oder der Unlöslichkeit eintraten. Man kann also in der That hier eine vortreffliche Bestätigung der Theorie der electrolytischen Dissociation finden.

82. Ewan[3]) will der Frage in der Weise näher treten, dass er untersucht: 1. gilt das Beersche Gesetz? 2. werden die Spectra verdünnter Lösungen identisch? Er bestimmt daher photometrisch mit grosser Sorgfalt die Absorption in verschieden verdünnten Lösungen von Cu-Sulfat, -Nitrat und -Chlorid. Er findet, dass das Beersche Gesetz nicht gilt, dass die Absorption mit der Verdünnung sich ändert, aber in der Weise, dass die Absorption der drei Salze sich immer ähnlicher wird. Er schliesst also, dass in concentrirter Lösung die Verbindung das Spectrum gebe, in verdünnter dagegen die Ionen. Das Verhalten dieser Salze scheint also die electrolytische Dissociation zu bestätigen, während es gegen Hydrolyse oder moleculare Aggregate spricht.

Bei den genannten Versuchen hatte Ewan ziemlich concentrirte Lösungen

1) G. Krüss, Zs. f. physik. Chem. **2.** p. 312—337 (1888).

2) O. Knoblauch, Wiedem. Ann. **43.** p. 738—783 (1891).

3) Th. Ewan, On the absorption-spectra of some copper salts in aqueous solution. Phil. Mag. (5) **33.** p. 317 - 342 (1892).

verwandt, 0.2 bis 0.1 normal. In einer weiteren Arbeit[1]) untersucht er die Lösungen von Cu-Bromid, -Chlorid, -Nitrat, -Sulfat bis zu hundertmal stärkeren Verdünnungen. Auch jetzt erweisen sich die Extinctionscoefficienten aller Salze identisch, aber auch kaum verschieden von den der concentrirten Lösungen, während die Dissociation in den beiden Fällen sich erheblich geändert hat, von 0.3 auf 0.5 oder von 0.6 auf 0.9. Aus ähnlichen Versuchen hatte schon früher Magnanini[2]) geschlossen, dass die Farbe nichts mit der Ionisation zu thun habe. Aber, ebenso wie Ostwald damals, sagt Ewan, diese Erscheinung erkläre sich sehr einfach durch die Annahme, „dass Kupfer, wenn es in Verbindung mit anderen Atomen in der Lösung existirt, dasselbe Absorptionsspectrum hat wie die Cu-Ionen", d. h. viele Cu-Salzmoleceln sollen in Lösung dieselbe Farbe haben, wie das dissociirte Ion. Wozu dient dann die ganze Untersuchung? Sie kann dann offenbar gar keinen Beweis weder für noch gegen die Dissociationstheorie liefern. Da ausserdem die verschiedenen Cu-Salze in festem Zustand bekanntlich durchaus nicht die gleiche Farbe haben, woher tritt diese beim Lösen auf?

Dagegen sprechen andere Versuche sehr für diese Theorie: das K- und NH_3-Salz des Dinitrophenols liefern gelbe Salze, deren Absorption bei grösseren Verdünnungen identisch ist, weil sie in beiden Fällen von demselben Ion $C_6H_3(NO_2)_2O$ herrührt. Berechnet man bei verschiedenen Concentrationen die Dissociation einmal aus der Absorption, dann aus der Leitfähigkeit, so gelangt man zu gut übereinstimmenden Werthen.

Für Cu-Acetat ergeben sich viel grössere Werthe der Absorption, als für die anderen Salze; sie nehmen zwar mit der Verdünnung ab, sind aber bei einer Lösung von 0.0007 normal noch grösser, als bei einer Lösung von 0.2 der anderen Salze. Der Verfasser meint, das könne herrühren von ungenügender Dissociation oder von Hydrolyse.

Versuche an Eisenhydroxyd führten zu keinem Ergebniss, da sich herausstellte, dass das Salz in verschiedener Weise hergestellt sich ganz verschieden verhielt; das wird verschiedener Moleculargrösse der colloidalen Lösungen zugeschrieben.

83. Eine ganze Reihe von Untersuchungen hat die Violursäure hervorgerufen. Magnanini[3]) führte sie zuerst als Beweis gegen die Theorie an: sie ist fest sehr schwach gelblich gefärbt, Magnanini erhielt die gleiche Farbe in Lösung. Die Salze mit K, Na, Ammonium dagegen sind violett gefärbt, geben dasselbe Absorptionsspectrum und haben dieselben Absorptionscoefficienten. In diesem Beispiel, sagte Magnanini, sind also das Anion und die Kationen farblos, trotzdem liefern die Salze auch in grosser Verdünnung Farbe, diese kann daher nicht von den Ionen stammen.

1) Th. Ewan, On the absorption spectra of dilute solutions. Proc. Roy. Soc. **56**. p. 286–287 (1894), ibid. **57**. p. 117—161 (1894).

2) Siehe weiterhin § 88.

3) G. Magnanini, Intorno alla ipotesi della colorazione degli joni. Rendic. Acc. Lincei (5) **2**, 1. p. 369—376 (1893), auch Zs. f. physik. Chem. **12**. p. 52—62 (1893).

Wagner[1]) fand darauf, dass die Lösungen von Violursäure nicht farblos sind, sondern violett, dass also die Farbe der Salzlösungen von dem Anion stammen, da die Kationen farblos sind, dass also eine Bestätigung der Theorie vorliegt. Donnan[2]) führte dann noch genauere Messungen durch, die ergaben, dass in der That in verdünnten Lösungen die Dissociation berechnet aus der Leitfähigkeit sich genau ebenso gross ergiebt, wie berechnet aus der Absorption. Magnanini[3]) hat darauf die Versuche wiederholt und findet jetzt ebenfalls die wässrigen Lösungen der reinen Säure violett, ohne den Grund dieser Verschiedenheit gegen die ersten Resultate aufklären zu können. Jedenfalls erkennt er an, dass eine Bestätigung der Dissociationshypothese vorliege. Wagner erwähnt noch, dass die Violurate fest ausserordentlich verschiedene Farben zeigen: das Salz mit Hg sei lachsfarben, das mit Ag grünlich, das mit K blau, das mit Sr roth; trotzdem geben sie in starker Verdünnung alle die Farbe der Violursäure. Nur wenn das Kation auch gefärbt ist, wie bei dem Co- und Ni-Salz, ist die Farbe der Lösung eine andere.

Guinchard[4]) fügt zu dieser Frage noch folgende Bemerkungen: die Eigenschaft, dass die farblose Säure farbige Salze bildet, theilt sie mit verschiedenen anderen Körpern, z. B. Nitrosothiohydantoïn, verschiedenen Oximidooxazolonen u. s. w. Alle diese Körper enthalten die Gruppe CO CNOH im Ringe. Nun sind die wasserfreien Alcalisalze, in denen von Dissociation und Anwesenheit von Ionen keine Rede sein kann, ebenso roth gefärbt, wie die wässrigen Lösungen. Es könne daher die Bildung der Ionen nicht die einzige Ursache der Farbe sein, sondern man müsse annehmen, dass mit der Ionisirung gleichzeitig eine Umlagerung im Molecel vorgehe; die farblose Violursäure sei als Pseudoviolursäure zu bezeichnen, während die wirkliche Violursäure farbig sein müsste. Danach könnte man die älteren Versuche von Magnanini dadurch erklären, dass man annimmt, durch irgend einen zufälligen und unbemerkt gebliebenen Umstand sei bei der Lösung die Pseudosäure bestehen geblieben.

Magnanini findet einige Substanzen, deren Verhalten zur Dissociationstheorie gut passt; z. B. ist Dichlorchinondimalonäther fest gelblich; in kaltem Wasser ist er kaum, in kochendem schwer löslich mit blauer Farbe; wenn eine Spur von Alcalien zugesetzt wird, löst sich der Aether leicht, immer entspricht die Leitfähigkeit der Stärke der Färbung.

84. Die bei weitem eingehendste und sorgfältigste Untersuchung ist der Frage durch Vaillant[5]) zu Theil geworden; er bestimmt mit dem Gouy-

1) J. Wagner, Ueber die Farbe der Ionen. Zs. f. physik. Chem. **12**. p. 314—321 (1893).

2) F. G. Donnan, Versuche über die Beziehung zwischen der electrolytischen Dissociation und der Lichtabsorption in Lösungen. Zs. f. physik. Chem. **19**. p. 465—488 (1896).

3) G. Magnanini, Intorno alla ipotesi della colorazione degli joni. Rendic. acc. Lincei. (5) **4**, 2. p. 60—63 (1895), auch Gazz. chim. Ital. **26**, II. p. 92—96 (1896).

4) J. Guinchard, Ueber die farbigen Salze aus Violursäure und anderen ringförmigen Oximidoketonen. Ber. Chem. Ges. **32**. p. 1723—1741 (1899).

5) P. Vaillant, Étude spectrophotométrique de quelques électrolytes en solution. Ann. de chim. et phys. (7) **28**. p. 213—282 (1903). Auch C. R. **133**. p. 366—368 (1901).

schen Spectralphotometer für nahezu homogenes Licht die Absorptionscoefficienten der Lösungen meist an drei oder vier Stellen des Spectrums. Zuerst untersucht er die Permanganate von K, Ba, Zn — die alle farbloses Kation haben, — bei vollständiger Dissociation, welche bei 0.001 normaler Lösung vorhanden sein muss, so dass alle Salze identische Absorption zeigen müssen. Das bestätigt der Versuch. Aber mit Recht sagt Vaillant, das sei noch kein Beweis für die Theorie; es müsse noch gezeigt werden, dass bei unvollständiger Ionisation keine Gleichheit vorhanden sei. Dieser Nachweis aber misslingt ihm, die Resultate in concentrirten Lösungen sind ganz unregelmässige, zeigen nur, dass die Absorption sich sehr wenig mit der Concentration ändert. Daher fügt er nun zu der verdünnten Lösung ein concentrirtes Nitrat oder Sulfat mit demselben Kation hinzu, wodurch die Dissociation zurückgehen muss. Aber auch so zeigt sich nur beim Zn-salz ein deutlicher Unterschied, den man aber, wie Vaillant sagt, ebenso gut durch Aenderung der Hydratation erklären könne.

Der Beweis mit diesen Salzen ist somit gescheitert. Man darf überhaupt nicht Salze wählen, welche nur farbiges Anion, farbloses Kation haben, da die Erfahrung gelehrt hat, dass bei ihnen fast immer das Salzmolecel die Farbe des Anion zeigt, die Dissociation also keine oder sehr geringe Aenderung hervorbringt. Man muss vielmehr Salze wählen, die sehr variable Farbe zeigen, diese mit der Concentration ändern. Vaillant wählt daher Cu-Salze: das Sulfat und Nitrat sei blau, das Acetat blaugrün, das Chlorür grün, das Bromür braun. Bei Verdünnung wird das Chlorür blau, das Bromür geht durch Gelb zu Grün. Vaillant beabsichtigte so vorzugehen: bei einer Lösung in organischem Lösungsmittel tritt keine Dissociation auf, man kann hier die Absorption des Salzmolecels messen; in sehr verdünnter wässriger Lösung ist völlige Dissociation vorhanden, man kann die Absorption des Ion ermitteln. Aus diesen beiden Zahlen könnte man dann in concentrirteren wässrigen Lösungen aus der Absorption zweier Wellenlängen die Grösse der Dissociation bestimmen und sie mit der aus der Leitfähigkeit erhaltenen vergleichen. Aber dieser Weg erwies sich ungangbar, denn es zeigt sich, dass die Absorption in organischen Mitteln wesentlich grösser ist, als die in undissociirten wässrigen Lösungen, meist etwa doppelt so gross; es bleibt dafür nur die Erklärung, dass das Salzmolecel in Alcohol ein anderes ist, als das in Wasser, und zwar nimmt Vaillant an, dass andere Hydrate auftreten. Er verfährt nun so, dass er für verschieden concentrirte wässrige Lösungen die Aenderung der Absorption vergleicht mit der Aenderung der Leitfähigkeit. Es zeigt sich bei den Lösungen, die ihre Farbe nicht ändern, vollkommene Proportionalität innerhalb der Fehlergrenzen, die Theorie ist daher bestätigt. Bei den Lösungen aber, die ihre Farbe ändern, finden sich bei höherer Concentration sehr erhebliche Abweichungen derart, dass die wässrige Lösung ähnlicher der organischen wird. Es wird daher auch in ihnen das Auftreten von anderen Hydraten angenommen. Diese Vermuthung wird durch zwei Beobach-

tungen gestützt: setzt man zu den organischen Lösungen auch nur wenig Wasser, so ändert sich die Farbe und Absorption sehr entschieden nach der der wässrigen Lösung; fügt man zu letzterer eine andere Lösung mit gleichem Kation, die wenig dissociirt ist, also auch die Dissociation des Cu-Salzes rückgängig machen sollte, so tritt gleichzeitig eine Aenderung nach der Farbe der organischen Lösung hin auf; die zweite Lösung soll nicht nur auf die Zahl der Ionen, sondern auch Wasser-entziehend gewirkt haben, das undissociirte Salz ist zum Theil in ein niedrigeres Hydrat übergegangen.

Endlich untersucht Vaillant Co-Nitrat und -Chlorür; die Resultate sind dieselben, die Aenderungen bei Verdünnung lassen sich nicht durch electrolytische Dissociation allein erklären, sondern man muss gleichzeitig Aenderungen des Hydratzustandes annehmen.

Die Gesammtschlüsse, welche aus der Arbeit gezogen werden, sind: 1. Das Ion in dem Sinne, wie es durch die Leitfähigkeit definirt ist, hat eine besondere Farbe, die unabhängig von der des Salzmolecels ist. 2. Zusatz von anderen Electrolyten ändert die Ionisation und den Hydratzustand: beide Aenderungen sind unabhängig von einander. 3. In organischen Mitteln hat das Molecel einen bestimmten Hydratzustand, der meist geringer ist, als der in wässrigen Lösungen.

85. Ich habe endlich noch eine Untersuchung von Pflüger[1]) zu nennen, welche wohl die genauesten bisherigen Messungen auf diesem Gebiete enthält. Es wird mit der Thermosäule an Stelle des Fadenkreuzes in einem Spectrometer die Absorption bestimmt. Für 11 Permanganate findet sich, dass sie bei derselben Wellenlänge genau gleich viel in vollständig dissociirten Lösungen absorbiren, aber es zeigt sich, dass auch für sehr concentrirten Zustand das Gleiche gilt. Dann misst Pflüger ebenso für 7 Salze des p-Rosanilins in zwei sehr verdünnten Lösungen und findet völlige Gleichheit der Absorption. Leider giebt er nicht an, ob auch hier die concentrirten Lösungen identisch sind, so dass man nicht weiss, ob diese Resultate irgend etwas beweisen.

86. Ich glaube damit alle wesentlichen Versuche, welche für die Farbe der Ionen sprechen, angeführt zu haben. Es finden sich natürlich noch eine grosse Anzahl kleinerer Notizen oder Beobachtungen, welche man dafür ins Feld führen könnte, so Angaben, dass zwei oder drei Salze derselben Basis oder Säure in verdünnter Lösung sehr ähnliches oder gleiches Spectrum geben; aber ohne genauere Untersuchung will das nichts sagen. Man könnte auch die so oft angeführte Thatsache, dass das Beersche Gesetz nicht gilt, immer als Beweis auffassen, dass eine Dissociation eintritt; allein ebenso oft wird man Hydratbildung oder Zerfall complexer Molecеln als Grund annehmen können. Sehr viele von derartigen Versuchen sind auch ganz ungenügend ausgeführt, so dass sie weder für noch gegen die Theorie sprechen können. Eine Aufzählung aller derartiger Beobachtungen wäre schon ihrer Zahl wegen unmög-

1) A. Pflüger, Ueber die Farbe der Ionen. Drudes Ann. **12**. p. 430—438 (1903).

lich, ich will nur in der Anmerkung[1]) einige von ihnen, die mir grösseres Interesse zu haben scheinen, angeben; sie sprechen theils für, theils gegen Farbe der Ionen.

87. Ich wende mich nun zu denjenigen Beobachtungen, welche die Annahme, dass die in wässrigen Lösungen eintretende Dissociation die Farbe bedinge, widerlegen sollen. Hier wären zuerst die schon bei der Besprechung des Beerschen Gesetzes angeführten Fälle zu nennen, wo dasselbe für Salzlösungen sich als streng richtig erwiesen hat. Das wäre unmöglich, wenn mit zunehmender Verdünnung die Absorption von den Salzmoleceln auf die Ionen übergeht; man müsste denn schon die sehr unwahrscheinliche Hypothese hinzunehmen, dass in allen diesen Fällen beide genau gleich stark absorbiren, d. h. dass die möglichen Schwingungen des Ion gar nicht dadurch verändert werden, dass es sich mit einem anderen Ion verbindet.

Dann seien nur kurz einige Resultate erwähnt, welche noch vor der Aufstellung der Hypothese gefunden sind: So giebt Hiebendaal[2]) an, dass verschiedene Chromsalze und ebenso Cobaltsalze in wässriger Lösung wesentlich verschiedene Absorptionsspectra zeigen. Russell[3]) untersucht sehr eingehend die Co-Salze. Das Chlorid zeige geschmolzen ein Spectrum, welches ich mit 1 bezeichnen will, in organischen Lösungsmitteln ein anderes, 2, in verdünnter wässriger Lösung ein drittes Spectrum, 3. Ist letztere Lösung concentrirter, so hat man ein Gemisch von 2 und 3. Russell schliesst, 2 sei das Spectrum des Anhydrids, 3 das des Hydrates. Das Sulfat, Nitrat und Acetat zeigen alle das Spectrum 3; das wäre eine Bestätigung der Theorie der Dissociation, allein das Phosphat zeigt ein anderes Spectrum. — Krüss[4]) findet in den Spectren des Tetrabromfluoresceïn und seiner Salze zwar dieselben Absorptionsstreifen, aber in verschiedenen Intensitätsverhältnissen. Von den Verbindungen des Eosin mit K, Na, Am, Ca, Ba wird ein Streif zwischen λ 515.9 bis 516.7 erzeugt, während die Verbindungen mit Schwermetallen den Streif bei 506.8 bis 511.3 zeigen; auch in alcoholischen Lösungen ist ein solcher Unterschied zwischen den Salzen vorhanden.

Es ist schon oben[5]) erwähnt, dass Ostwald für dieselben Salze zu

1) W. J. Russell and W Lapraik, Rep. Brit. Ass. 1886. p. 576—577. W. Lapraik, J. f. pract. Chem. (2) **47**. p. 305—342. (1893). W. Stortenbecker, Versl. d. Zitt. Akad. Amsterdam 1892/93. p. 160—163 (1893). B. Walter, Wiedem. Ann. **38**. p. 107—118 (1889), Wiedem. Ann. **45**. p. 189—192 (1892). W. Boehlendorff, Wiedem. Ann. **43**. p. 784—789 (1891). W. Marckwald, Ber. Chem. Ges. **33**. p. 1128 (1900). P. Vaillant, C. R. **136**. p. 1192—1195 (1903) C. Lea, Zs. f. unorgan. Chem. **12**. p. 340—352 (1896). C. E. Linebarger, Amer. J. (3) **44**. p. 416 —418 (1892). H. Ley, Zs. f. physik. Chem. **22**. p. 77—84 (1897). F. G. Donnan, H. Bassett jun., J. chem. Soc. **81**. p. 939—956 (1902).

2) J. M. Hiebendaal, Onderzoek over eenige Absorptiespectra. Acad. Proefschrift Utrecht 1873.

3) W. J. Russell, On the absorption spectra of cobalt salts. Proc. Roy. Soc. **32**. p. 258 —272 (1889).

4) G. Krüss, Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Absorptionsspectrum organischer Verbindungen. Zs. f. physik. Chem. **2**. p. 312—337 (1888).

5) Siehe p. 113.

anderen Resultaten gelangt, bei ihm sind alle Spectra identisch; allein es ist zu bemerken, dass Angaben von Knoblauch und von Böhlendorff auch Unterschiede zwischen verschiedenen Salzen zeigen.

Ich bin damit zu der Zeit gelangt, wo die Anwendung der Arrheniusschen Theorie auf die Farbe von Salzlösungen durch Ostwald bereits gemacht war, und so ist in den weiter zu besprechenden Arbeiten meist auf diese Theorie besondere Rücksicht genommen. Der erste entschiedene Angriff kam von Traube[1]), der gegen die ganze Theorie von Arrhenius polemisirt und unter anderem auch die Farbe der Lösungen heranzieht. Er sagt, danach sei das Fe-Ion in Lösung von Schwefeleisen roth, von Berliner Blau blau, von Fe-Sulfat grün, von Fe-Chlorid gelb, was gegen die Farbe der Ionen beweise. Darauf erwiedert Arrhenius[2]), gerade diese Thatsachen seien eine ausgezeichnete Bestätigung seiner Theorie, dass jedes Ion eine bestimmte Farbe habe, denn in den genannten Fällen seien immer andere Ionen vorhanden: in Rhodaneisen sei das Ion $Fe(CNS)_{12}$ mit 9 negativen Electronen, in Berliner Blau $Fe(CN)_6$ mit 1 negativen Electron, im Sulfat Fe mit 2 positiven, im Chlorid Fe mit 3 positiven Electronen. — Uebrigens sei bemerkt, dass es unverständlich ist, wie verschiedene Farbe verschiedener Salze, auch wenn die Ionen verschieden sind, ein Beweis für den Ursprung der Farbe von den Ionen sein soll. Ein solcher Fall beweist vielmehr gar nichts, weder für noch gegen die Theorie.

Böhlendorff[3]) findet, dass für rothes Blutlaugensalz das Beersche Gesetz streng gültig sei. Bei Chrom ist das Oxalat und das Acetat auch in starker Verdünnung verschieden; bei den Uransalzen mit starken Säuren ist das Spectrum der concentrirten Lösung dem der verdünntesten ähnlich, während die Salze mit schwächeren Säuren wesentlich andere Spectren liefern. Böhlendorff geht freilich von sehr verkehrten Vorstellungen aus; er meint, wenn die Arrheniussche Theorie gelte, müsse man erwarten, in sehr verdünnten Lösungen das Spectrum des Atoms, d. h. ein Linienspectrum zu erhalten, einen Schluss, den natürlich weder Arrhenius noch Ostwald jemals gezogen haben.

Auch Knoblauch[4]) stellt sich ausdrücklich die Aufgabe, den Einfluss der Dissociation auf verdünnte Lösungen zu untersuchen, und gelangt zum Resultat: 1. Das Beersche Gesetz gilt innerhalb sehr weiter Grenzen der Concentrationsänderung. 2. Die Unterschiede im Absorptionsspectrum der Salze eines Metalls mit verschiedenen Säuren oder einer Säure mit verschiedenen Metallen bleibt selbst in sehr verdünnten Lösungen bestehen. Für letzteres werden namentlich die Uranylsalze und die Eosinsalze angeführt. Nur bei

---

1) J. Traube, Ueber die Dissociationshypothese von Arrhenius. Ber. Chem. Ges. **23**. p. 3519—3530 (1890).

2) Sv. Arrhenius, Bemerkungen zu Hrn. J. Traubes Kritik der Hypothese der electrolytischen Dissociation. Ber. Chem. Ges. **24**. p. 224—231 (1891).

3) W. Boehlendorff, Studien zur Absorptionsspectralanalyse. Inaug.-Diss. Erlangen 1890. 80 pp.

4) O. Knoblauch, Absorptionsspectralanalyse sehr verdünnter Lösungen. Wiedem. Ann. **43**. p. 738—783 (1891).

den Chromsalzen sollen sich die Folgerungen aus der Ionentheorie bestätigen, aber Hydrolyse die Erscheinungen ebenso gut erklären. Es sei erwähnt, dass Ostwald[1]) in der Besprechung der Arbeit den chemischen Theil sehr scharf kritisirt, und meint, ein grosser Theil der Resultate sei eine schöne Bestätigung der Arrheniusschen Theorie. Letzterer Ansicht kann ich mich freilich nicht anschliessen.

88. Magnanini[2]) benutzt Cu-Salze, die in der That bei starker Verdünnung identische Absorption geben; um nun zu sehen, wie sie sich bei unvollständiger Dissociation verhalten, setzt er den verdünnten Lösungen andere concentrirte mit gleichem Ion zu, wodurch die Dissociation zurückgehen muss. Er findet, dass dadurch die Absorption gar nicht geändert werde, und schliesst: die Dissociation hat mit der Absorption, d. h. der Farbe nichts zu thun. In einer zweiten Abhandlung[3]) werden die Chromoxalate von K, Na, Am geprüft. Ostwald hatte gefunden, dass verdünnte Lösungen identisch werden, und das unter seinen Beweisen angeführt; Lapraik bestätigte die Thatsache. Magnanini findet, dass auch in ganz concentrirten Lösungen die Absorption identisch ist, so dass der Beweis zusammenbricht. In einer Besprechung der ersten dieser Arbeiten sagt Ostwald[4]), man müsse in solchen Fällen annehmen, dass das nicht dissociirte Molecel in dem untersuchten Gebiet gleichfalls eine Absorption ausübe, „was im Allgemeinen wahrscheinlich ist"; dann beobachte man bei Verdünnung nur den Unterschied zwischen den beiden Absorptionen, und der könne unter die Grenze der Beobachtungsfehler fallen.

Magnanini führt dann weiter die Violursäure an; diesen Fall habe ich schon oben[5]) besprochen.[6])

Étard[7]) beschäftigt sich mit den Salzen des Cr und Co, dem Einfluss von Verdünnung, Temperaturänderung, Zusätzen von anderen Electrolyten u. s. w. Er schliesst, die Absorption werde überall durch das betreffende Salzmolecel, nicht durch das Atom ausgeübt.

Eine grosse Zahl von Versuchen mit 35 verschiedenen gefärbten Salzen beschreibt Vernon[8]), freilich nur colorimetrische Versuche. Er findet, dass

1) W. Ostwald, Zs. f. physik. Chemie. **9**. p. 226—228 (1892).

2) G. Magnanini, Sul potere assorbente dei sali colorati in rapporto colla dissociazione elettrolitica. Rendic. Accad. Lincei (4). **7**. p. 356—363 (1891), auch Gazz. chim. Ital. **22**, I. p. 131—140 (1892).

3) G. Magnanini e T. Bentivoglio, Intorno allo spettro die assorbimento delle soluzioni di alcuni cromossalati della seria bleu. Rendic. Accad. Lincei (5) **2**, 2. p. 17—23 (1893).

4) W. Ostwald, Zs. f. physik. Chemie. **9**. p. 759 (1892).

5) Siehe p. 114.

6) Siehe auch noch die Abhandlungen: G. Magnanini, Intorno allo spettro di assorbimento di alcuni cromosolfocianati. Gazz. chim. Ital. **25**. II. p. 373—379 (1895); G. Carrara e A. Minozzi, Sulla colorazione degli joni, Gazz. chim. Ital. **27**, II. p. 455—467 (1897).

7) A. Étard, Sur l'origine moléculaire des bandes d'absorption des sels de cobalt et de chrome. C. R. **120**. p. 1057—1060 (1895).

8) H. M. Vernon, On the dissociation of electrolytes in solution as shown by colorimetric determinations. Chem. News. **66**. p. 104—105, 114—115, 141—144, 152—154 (1892).

beinahe alle Salze bei Verdünnung farbloser werden, und meint, das sei ein Beweis für Dissociation, indem er merkwürdiger Weise annimmt, die Ionen seien farblos. Kaliumpermanganat nehme ausserordentlich wenig ab, einige Chromderivate bleiben constant oder nehmen zu. Mit Ausnahme dieser selben Salze zeigen alle eine Zunahme der Absorption bei Erwärmen. Das sei eine Folge von Hydratänderungen. Im Ganzen könnten die Absorptionserscheinungen verdünnter Lösungen nur unter der Annahme dieser beiden Wirkungen erklärt werden. Da Zunahme der Temperatur meist auch Zunahme der Ionisation bedeutet, so widerspricht der entgegengesetzte Einfluss von Verdünnung und Erwärmung in der That der Annahme gleicher Ursachen.

In einer Besprechung der verschiedenen Theorien der Farbe gelöster Salze führt Kastle[1]) an, dass oft verschiedene Salze desselben Metalls verschiedene Farbe zeigen. Für Cu werden 6 Salze genannt, die blaue Lösung geben, zwei die blaugrüne, und 9, die grüne Lösung haben. Die blaugrüne Farbe sei von den Anhängern der Dissociationstheorie erklärt worden als ein Gemisch der Farbe der Ionen und der Salzmoleceln; aber bei dem Methylparanitrosulfobenzoat sei das wasserfreie Salz weiss, die Lösung grün ohne Spur von blau. Der Verf. erwähnt dann eigene Untersuchungen über Eisensalze, die aber im Wesentlichen scheitern, ebenso wie die früher erwähnten Versuche von Ewan; bei verschiedenen Concentrationen ändern sich die Farben so vollständig, dass sie sich nicht mehr vergleichen lassen. Diese Versuche, und ebenso viele andere, liessen sich erklären durch die Annahmen, dass sich mehrere Hydrate bilden können, und dass in der Lösung gefärbter Salze auch die freie Säure und Base vorhanden seien. Jedenfalls lassen sich die Erscheinungen weder durch die Dissociationstheorie allein, noch durch die Hydrattheorie allein erklären.

89. Auch Carey Lea[2]) tritt als Gegner der Farbe der Ionen auf; da er aber keine weiteren Argumente vorbringt, als die schon erwähnten, begnüge ich mich damit, ihn zu nennen. Dagegen scheint mir sehr wichtig eine äusserst sorgfältige Abhandlung von Liveing[3]) über Salze von Di und Er. Zunächst zeigt sich, dass für das Chlorid beider Metalle das Beersche Gesetz streng gültig ist. Nur kommt mit gesteigerter Concentration eine allgemeine Absorption von der Seite der kurzen Wellenlängen her immer weiter in das sichtbare Spectrum hinein. Liveing meint, die Absorption rühre von Chlor her, obgleich andere Chloride dieselbe nicht zeigen, nur Salzsäure. Es kann sich aber nicht um Chlorionen handeln, denn dann müsste die Absorption mit der Verdünnung zunehmen, sondern wahrscheinlich ist, dass mit zunehmender Dichte

1) J. H. Kastle, The colour of salts in solution. Americ. chem. J. **16**. p. 326—340 (1894).

2) M. Carey Lea, On the colour relations of atoms, ions and molecules. Americ. J. (3) **49**. p. 357—374 (1895), auch Zs. f. anorgan. Chem. **9**. p. 312—328, ibid. **12**. p. 340—352 (1896).

3) G. D. Liveing, On the effects of dilution, temperature and other circumstances, on the absorption spectra of solutions of Didymium and Erbium salts. Cambr. Phil. Trans. **18** p. 298—315 (1899). Siehe auch Cambr. Proc. **10**, 1. p. 213—214 (1899).

die Bewegungsfreiheit gestört wird. Die Lösungen des Chlorids und Sulfats sind bei grosser Verdünnung identisch, die des Nitrats etwas verschieden, die Verschiedenheit nimmt zu mit der Concentration. Diese Aehnlichkeit aller Spectra würde für die Ostwaldsche Theorie sprechen; die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes widerspricht ihr.

Die Ionisation sollte zunehmen mit gesteigerter Temperatur[1]), abnehmen bei Zusatz von Säure; beide Umstände werden daher untersucht. Die Lösungen werden bei verschiedenen Concentrationen und bei Temperaturen von 20° und etwa 95° verglichen, immer photographisch. Es zeigt sich, dass Temperatursteigerung die Absorptionsbanden unschärfer macht, ihre Dunkelheit eher schwächt. Die Wirkungen deuten durchaus nicht auf eine Zunahme der absorbirenden Ionen, sondern auf vermehrte Bewegungsenergie der Theilchen und dadurch bedingte Störungen. Der Zusatz von Säure bewirkt keine Schwächung der Absorption, sondern macht die Banden etwas diffuser, ausserdem ändert sich beim Chlorid die allgemeine Absorption. Liveing sagt daher: „The absence of any diminution of intensity of the bands by the addition of acid, taken in conjunction with the fact that rise of temperature does not increase their intensity, go a long way to negative the supposition that these bands are produced by the metallic ions; and the facts rather suggest that the metallic bands are the outcome of chemical interactions between the molecules of the salt with each other and with those of the solvent."

Nachdem dann noch verschiedene Lösungsmittel angewendet sind, wobei sich Verschiebungen der Banden ergeben, schliesst Liveing mit der Bemerkung, alle Beobachtungen zusammengenommen führten zu dem Schlusse, dass die characteristischen Banden hervorgebracht werden ‚von dem Molecel, welches in allen Fällen identisch ist, obgleich seine Schwingungen etwas verändert werden können durch Beziehungen zu den andern Moleceln, welche es umgeben.

In ähnlicher Weise vergleicht dann Purvis[2]) für Di und Er das Chlorid und Nitrat. Die Lösungen enthalten 1.8 resp. 2.2 g Molecel auf das Liter, werden verdünnt auf das 122fache, 245fache, 720fache. Bei den Chloriden ist das Spectrum vollkommen unveränderlich, es ist auch identisch mit dem der verdünnten Nitrate, während bei den concentrirten Nitratlösungen in beiden Fällen die Banden etwas unschärfer werden, so, als ob moleculare Störungen vorhanden wären.

90. Auch Hartley spricht sich sehr entschieden an vielen Stellen gegen die Möglichkeit einer Erklärung der Absorptionserscheinungen durch die Farbe

1) Dr. H. Bucherer hat auf meine Bitte die Leitfähigkeit einer 0.34-normalen Lösung eines Di-Salzes bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Sie nimmt per Grad C. um rund 1% des Werthes bei 17° zu, also wächst die Dissociation mit der Temperatur.

2) J. E. Purvis, On the influence of great dilution on the absorption spectra of highly concentrated solutions of the nitrates and chlorides of Didymium and Erbium. Proc. Cambr. Phil. soc. **12**, III. p. 206—211 (1903).

der Ionen aus. Da kein anderer sich so eingehend gerade mit Absorption beschäftigt hat wie er, und er die chemischen Kenntnisse mit den spectroscopischen verbindet, wird man seiner Meinung ein ganz besonderes Gewicht beilegen müssen. Ich will nur aus zwei neueren Abhandlungen von Hartley, die die Frage besonders ausführlich besprechen, einige Aeusserungen citiren. In der ausführlichen Untersuchung über die Absorptionsspectra von Salzlösungen, welche ich schon mehrfach zu erwähnen gehabt habe, bespricht Hartley[1]) die Beobachtung von Bunsen[2]), dass die verschiedenen Salze von Didym ein etwas verschiedenes Spectrum geben. Daraus könne man schliessen: dass die Salze nicht durch Hydrolyse in Basis und Säure zerfallen seien; dass das betreffende Molecel als Ganzes in der Lösung wirkt; dass, je mehr das Di-Molecel in der Verbindung belastet wird, desto langsamere Schwingungen ausgeführt werden.

In der Abhandlung werden die Absorptionen einer grossen Menge von Salzen, namentlich von Ni, Co, Cr, Cu, Di in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen untersucht und überall gezeigt, dass die Absorption von dem betreffenden Molecel herrühre, dass aber je nach dem Lösungsmittel, dessen Concentration und Temperatur verschiedene Hydrate entstehen, oder andere Aenderungen vor sich gehen. Bei Gelegenheit der Di-Salze sagt Hartley, Muthmann und Stützel[3]) hätten auch erhebliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Salzen gefunden, und vergeblich versucht, auf Grund der Ostwaldschen Theorie eine Erklärung dafür zu finden. Er finde gar keine Schwierigkeit, „for it is perfectly clear that the absorption spectra of such solutions are not derived from the metal alone or from the metallic oxide, but they are absolutely the property of the salt molecule as a whole, as I have shown to be the case with various organic substances, hydrocarbons, phenols, acids, bases, salts and dyes, with didymium salts and other metallic compounds. These absorption bands are as essential a characteristic of the respective salts as the six bands in the spectrum of benzene or the two or three bands in that of cymene".

Weiterhin heisst es: „The absorption spectra of different salts of the same metal, wether solid or in solution, are not identical, even when the spectrum is a marked characteristic of the metal." — „A careful comparison of the cupric salts, or of the nickel and cobalt salts, with both in the anhydrous state, as well defined crystallised hydrated salts, and in solution, shows that each molecule has its own spectrum; and the colour is that of the molecule as a whole, and does not consist of the colour of a base added to that of an

1) W. N. Hartley, The action of heat on the absorption spectra and chemical constitution of saline solutions. Trans. Dublin. Soc. (2) 7. p. 253—312 (1900).

2) R. Bunsen, Ueber die Erscheinungen beim Absorptionsspectrum des Didyms. Pogg Ann. **128**. p. 100—108 (1866).

3) W. Muthmann und L. Stützel, Beiträge zur Spectralanalyse von Neodym und Praseodym. Ber. Chem. Ges. **32**. p. 2653—2677 (1899).

acid, or of the colour of one ion added to that of another, otherwise it would be easy to predict what would be the colour of any compound.“

Ich könnte ähnliche Aussprüche noch in grösserer Anzahl anführen, aber ich will es dabei bewenden lassen. In folgenden Arbeiten macht Hartley[1]) noch einen weiteren Schritt: er hat sich vielfach sehr eingehend mit Nitraten beschäftigt, und hat dabei, wie schon vor ihm andere, z. B. Soret, gefunden, dass sie alle characteristische Absorption ausüben, so dass man diesen Fall gerade als Beweis für die Farbe der Ionen anführen könnte. Aber Hartley zeigt nun, dass die Absorptionsbanden in den verschiedenen Salzen nicht identisch sind, sondern nur sehr ähnlich, etwa wie die Banden der Di-Salze. Es ist also durchaus nicht immer das gleiche Anion, welches die Absorption hervorbringt, sondern dasselbe wird in jedem Fall beeinflusst durch das damit verbundene Kation. Wir können daher nicht annehmen, dass Basis und Säure vollständig von einander gelöst seien, zerfallen in Ionen. Andererseits ist nicht zu leugnen, dass die grosse Aehnlichkeit der Absorption von NO_3 in so verschiedenen Salzen darauf hindeutet, dass NO_3 in gewissem Sinne selbstständig wirkt, und so nimmt Hartley an, dass in verdünnten Lösungen der Zusammenhang von Säure und Base gelockert sei, dass ein gewisser Spannungszustand vorhanden sei, der durch Hinzufügung äusserer Kräfte, durch Electricität oder Licht, zu einem Zerfall führen könne. „The ultimate conclusion drawn from this work is that the operations of dissolving a salt and diluting the solution do not cause a separation of the compound into ions, but only a dissociation of such a character that the molecule is shown to consist of two parts — the movements of the one being influenced by those of the other, so that the molecule of the salt is, in fact, not completely resolved into ions, but is in a condition of molecular tension.“

Ich habe endlich eine allerneueste Arbeit von Aufrecht[2]) zu erwähnen, deren Verfasser offenbar das Bestreben hat, die Theorie der Farbe der Ionen zur Geltung zu bringen. Er untersucht eine Reihe von Praseodymsalzen bei verschiedener Verdünnung, und will nachweisen, dass sie bei starker Concentration etwas verschiedene Spectra geben, bei abnehmender Concentration identisch werden, womit ja ein Beweis der Ostwaldschen Anschauung gegeben wäre. Seine Messungen scheinen mir indessen nicht annähernd genau genug, um dies zu beweisen; namentlich bei stärkeren Concentrationen sind die Bandengrenzen so schlecht zu messen, dass er sie gar nicht giebt, oder die Messung als schlecht bezeichnet. Die stärkste Concentration, bei welcher wenigstens die 3 ersten Bänder sich noch ablesen lassen, ist die mit 4 bezeichnete Verdünnung. Da findet sich:

1) W. N. Hartley, The absorption spectra of metallic nitrates. Trans. chem. Soc. **83**. p. 221—246 (1903).

2) A. Aufrecht, Die Lichtabsorption von Praseodymsalz-Lösungen im Zusammenhang mit ihrem Dissociationszustande in Lösung. Inaug.-Dissert. Berlin 1904, bei Ebering, Berlin. 84 pp.

Chlorid	Nitrat	Sulfat
5965	5966	5967
5929—5849	5931—5852	5929—5866
4851—4803	4846—4808	4857—4801

Da die Ablesungsfehler 10 Å und mehr betragen können, so scheinen mir schon bei dieser Concentration die Spectra identisch.

Bei der höchsten Verdünnung, für welche der Autor noch Messungen giebt, liegen dieselben Bänder folgendermaassen:

	Chlorid	Nitrat	Sulfat
Verdünnung 16	5968	4971	5967
„ 16	5918—5864	5929—5879	5926—5872
„ 128	4829—4812	4832—4816	4832—4815

Für den dritten Streif des Sulfats betrug die Verdünnung nur 64.

Wie man aus diesen Zahlen den Schluss ziehen kann, dass die Spectra Anfangs ungleich sind, bei Verdünnung identisch werden, ist mir unverständlich; beide Zahlenreihen sind innerhalb der Beobachtungsfehler identisch. Der Verf. beobachtet also in Wahrheit nur das Schwächerwerden des Spectrums die Abnahme der Breite der Bänder mit abnehmender Concentration. Der angeblichen Aenderung durch Dissociation widerspricht auf das Entschiedenste — wie der Verf. selbst zugiebt —, ein anderer Versuch, bei welchem er bis zur Verdünnung 256 geht, aber die Schichtdicke entsprechend vergrössert; dann erweist sich das Spectrum bei allen Verdünnungen identisch, — wie es schon früher namentlich Liveing bewiesen hatte.

Aufrecht bestimmt auch noch den Dissociationsgrad durch Messung der Leitfähigkeit und der Gefrierpunktserniedrigung. Die erhaltenen Resultate widersprechen indessen, wie er selbst sagt, der optisch angeblich gefundenen Bestätigung der Ostwaldschen Theorie. — So ist nach meiner Ansicht diese Arbeit ein Beweis gegen diese Theorie geworden.

91. Wenn ich nun alles, was in diesem Abschnitte besprochen ist, zusammenfasse, so ergiebt sich etwa Folgendes: Gladstone bemerkte zuerst die grossen Aehnlichkeiten der Spectra der Salze mit gleicher Säure oder gleicher Basis, und sagte, das Spectrum sei die Summe der Spectra beider. Das Absorptionsspectrum ist danach eine additive Eigenschaft der wässrigen Salzlösungen. Da es unmöglich ist, anzunehmen, in einem verbundenen Molecel führten die beiden Theile selbstständig ihre Bewegungen aus, so musste man nach Gladstone annehmen, dass das Salz immer in Base und Säure zerfallen sei. — Dann kam die Theorie von Arrhenius. Auch nach ihr ist das Spectrum eine additive Eigenschaft, aber an Stelle von Basis und Säure traten die beiden Ionen. Namentlich Ostwald vertrat den Standpunkt, dass im Allgemeinen das Spectrum die Summe dreier Spectren sei: des undissociirten Salzmolecels und der beiden Ionen; in sehr verdünnten Lösungen fällt der erste Be-

standtheil fort; ist dann von den beiden Ionen noch das eine farblos, so haben wir den einfachsten Fall, dass die Lösung nur die Farbe des einen Ions zeigt.

Die dritte Ansicht ist die, dass jedes Molecel als solches in Lösung bestehen bleibt, als solches Schwingungen ausführen kann und die entsprechenden Lichtwellen absorbirt. Dann ist das Absorptionsspectrum keine additive, sondern eine constitutive Eigenschaft des Salzes.

Die erste Ansicht wird kaum mehr von irgend jemand vertreten; wir haben uns nur mit den beiden letzten zu beschäftigen. Als Beweis für die Ionentheorie ist ausschliesslich die Thatsache anzuführen, dass für viele Salze mit gleichem Metall oder gleicher Säure in verdünnter Lösung, wo nach den Bestimmungen der Leitfähigkeit vollständiger Zerfall in Ionen eingetreten ist, auch Identität des Spectrums vorhanden ist. Diese Thatsache ist sicher, nicht durch die nur qualitativen Versuche von Ostwald, sondern durch die quantitativen Messungen, z. B. von Vaillant und Pflüger, Betrachten wir aber diesen Beweis genauer, so zeigt sich, dass er unbrauchbar ist. Ostwald hat nur solche Fälle untersucht, wo das eine Ion farblos ist; aber für einzelne solche Fälle hat zuerst Magnanini gezeigt, dass dann das Salzmolecel selbst im undissociirten Zustand, genau dieselbe Absorption hervorbringt, wie das hypothetische Ion. Gegenüber den nur qualitativen Versuchen von Magnanini konnte Ostwald noch meinen, die Absorption beider sei nur ähnlich, aber die späteren genauen Messungen haben gezeigt, dass es sich um Gleichheit handelt. Hält man sich an die übliche Auffassung, dass die Wellen absorbirt werden, welche den möglichen Eigenschwingungen entsprechen, so würde das bedeuten, das Ion und das Salzmolecel hätten dieselben Eigenschwingungen; das scheint aber sehr schwer zu erklären. Man versteht nicht, wie die Schwingungen eines Metallions unverändert bleiben können, wenn sich beliebige Säureionen anlagern, die Metallatome also unter ganz verschiedene äussere Kräfte kommen. Man könnte sich versucht fühlen, die Thatsache der Identität beider Spectra geradezu als Beweis gegen die Ostwaldsche Theorie anzuführen; so weit möchte ich nicht gehen, aber jedenfalls ist klar, dass diese Fälle nicht zu seinen Gunsten sprechen. Ob in allen von Ostwald angeführten Fällen, ob immer, wenn nur ein Ion farbig ist, das Salzmolecel dieselbe Farbe hat, ist nicht bekannt, nach den vorliegenden Untersuchungen sieht es fast so aus, und Vaillant, ein Vertreter der Ionentheorie, nimmt es an; er sagt aber consequenter Weise, alle diese Fälle müssten bei der Betrachtung fortfallen, sie seien weder für noch gegen die Ionentheorie beweisend.

Gehen wir daher zu dem complicirteren Fall über, wo beide Ionen gefärbt sein sollen, so haben ziemlich alle Untersuchungen gezeigt, dass die Erscheinungen, welche beim Verdünnen auftreten, sich nicht durch wachsende Dissociation allein erklären lassen. Was die in manchen Fällen gefundene Gleichheit der Absorption verschiedener Salze bei sehr grosser Verdünnung betrifft, so muss hervorgehoben werden, dass dieselbe kaum je streng bewiesen ist. Brauchbar sind natürlich nur quantitative, d. h. photometrische Messungen.

Aber dieselben müssten sich über das ganze Spectrum erstrecken, es genügt durchaus nicht, für ein oder zwei Stellen im Spectrum Identität nachzuweisen. Die Beobachter haben sich meist damit begnügt, beim Maximum der Absorptionsbande Messungen auszuführen, da sie hier am genauesten werden. Da aber meist sehr breite Bänder vorhanden sind, so sagt eine Gleichheit beim Maximum noch lange nicht aus, dass die Bänder sich nicht verschoben haben, und es müssten also in erster Linie Messungen an den Rändern der Bande angestellt werden, um kleine Verschiebungen des Bandes zu erkennen. Da aber wird wieder die photometrische Messung schwierig. Wenn auch bei richtigen Messungen die völlige Indentität eines Bandes nachgewiesen werden sollte, so wäre weiter zu beweisen, dass auch im ganzen übrigen Spectrum, vom äussersten Roth bis zum äussersten Ultraviolett Gleichheit vorhanden ist; erst dann könnten wir behaupten, dass wirklich der gleiche absorbirende Complex in allen Fällen vorhanden ist. Das aber ist meines Wissens noch in keinem einzigen Falle geschehen.

So sind alle vorliegenden Beobachtungen unvollkommen und eher qualitativ als quantitativ zu nennen, es konnten nur stärkere Veränderungen bemerkt werden ausser in wenigen Fällen, wo wir scharfe Absorptionslinien haben.

Solche Veränderungen sind aber zur Genüge bemerkt worden, ich brauche nur auf die zuletzt genannten Arbeiten von Hartley hinzuweisen, oder auf die von Bunsen zuerst an den Lösungen der Salze der seltenen Erden gefundenen Verschiebungen (§ 64). Jeder einzige solche Fall beweist aber, dass wir es nicht mit gleichen absorbirenden Complexen zu thun haben, dass nicht das Metallion als solches die Absorption bedingt. Wenn das Nitrat ein von dem Chlorid verschiedenes Spectrum erzeugt, so muss eben in dem einen Fall das Nitratmolecel, in dem andern das Chloridmolecel durch seine Eigenschaften die Absorption bedingen, und dann scheint mir der Schluss zwingend, dass auch in allen übrigen Fällen nicht die Natur des Ion, sondern die Natur des Salzes für die Absorption maassgebend sein muss. Dasselbe wird auch bewiesen durch den Einfluss der Temperatur auf die Absorption, sie wirkt nicht so, wie zunehmende Dissociation wirken sollte, wenn man die Ionentheorie zu Grunde legt.

92. Wenn ich so die Theorie, dass die Farbe verdünnter Lösungen von den Ionen stamme, ablehnen muss, so geschieht das mit einem gewissen Bedauern; sie scheint bei erster Betrachtung vortrefflich geeignet, viele Thatsachen zu erklären, namentlich die schon so früh aufgefallene Aehnlichkeit der Spectren von Salzen mit gleicher Basis oder Säure. Vor allem aber ist bei der Ablehnung bedenklich, dass man nichts Besseres an die Stelle zu setzen weiss; die Aussage, es absorbire immer das Molecel als solches, passt ebenso wenig zur Erklärung aller Erscheinungen. Höchst merkwürdig sind Fälle wie die der seltenen Erden: wenn auch in den Spectren verschiedener Di-Salze kleine Unterschiede vorhanden sind, so verschwinden sie doch gegenüber der Constanz des Spectrums in allen Verbindungen, einerlei ob sie fest oder in irgend einem Lösungsmittel beobachtet werden. Hier haben wir also die

Thatsache, dass die Schwingungen nahezu unverändert bleiben trotz erheblicher Veränderung des schwingungsfähigen Complexes, und das steht mit den üblichen Anschauungen im Widerspruch. Während in manchen Fällen durch Zutritt oder Entfernung z. B. nur eines H_2O die Farbe und daher das Spectrum völlig verändert wird, und damit bewiesen scheint, dass das ganze Molecel als solches die Absorption bedingt, nöthigen Fälle wie die der Di-Salze zu dem Schluss dass nur das Atom der Erde wesentlich in Betracht kommt.

Wenn man so sieht, dass in einzelnen Fällen, — und zwar in der sehr grossen Mehrzahl aller, z. B. bei allen organischen Körpern, — das ganze Molecel, in anderen nur ein Theil desselben, eventuell ein Atom, in wieder anderen die Ionen die Absorptionserscheinungen zu bedingen scheinen, so muss man zu dem Schluss gelangen, dass wir offenbar den wahren Sitz der Absorption noch nicht erkannt haben. Es wäre sehr wohl denkbar, dass keine der bisherigen Annahmen richtig ist; wie man erst seit Zeemann einen neuen Träger der Emission in den Electronen erkannt hat, wird man vielleicht aus ihren Bewegungen dereinst auch die Absorption erklären können. Der Sitz der Absorption wird wohl erst mit ihrem Mechanismus gleichzeitig aufgeklärt werden.

Vorläufig müssen wir auch hier das leidige „ignoramus" bekennen; wohl aber können wir, wie mir scheint, mit ziemlicher Sicherheit sagen, dass das Verhalten der verdünnten wässrigen Lösungen in zahlreichen Fällen nicht zu der Ostwaldschen Annahme passt, es handle sich immer um Farbe der Ionen.[1])

Einige Monate nachdem ich diesen Abschnitt geschrieben hatte, erschien in der von Ahrens herausgegebenen Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge eine sorgfältige Discussion derselben Frage: G. Rudorf Die Lichtabsorption in Lösungen vom Standpunkt der Dissociationstheorie. Stuttgart bei Enke, 1904, 80 pp. Trotzdem der Verfasser natürlich im Wesentlichen dieselben Veröffentlichungen und Beobachtungen zu Grunde legt, wie ich, kommt er doch zu dem entgegengesetzten Schluss, dass die Ostwaldsche Theorie sich sehr gut bewähre. Das kommt daher, dass Rudorf die einzelnen Angaben anders bewerthet, als ich, zum Theil auch daher, dass er einige Arbeiten, so von Hartley und von Liveing, überhaupt nicht berücksichtigt, die ich für besonders beweiskräftig halte.

Die Schrift hat mich nicht zu einer Aenderung meiner Ansicht gebracht, aber ich empfehle ihre Durchsicht, um auch den entgegengesetzten, durchaus wissenschaftlich und gewissenhaft vertretenen Standpunkt kennen zu lernen.

F) Einfluss von Dichte und Temperatur bei Gasen.

93. Die Menge des absorbirten Lichtes bestimmter Wellenlänge hängt bei den festen Körpern von der Dicke der Schicht ab, bei Lösungen von der Dicke und Concentration, so dass, soweit das Beersche Gesetz gilt, nur das

1) Ich möchte nicht versäumen, hier auf eine mir während der Correctur zugehende Abhandlung hinzuweisen: F. Kirchner und R. Zsigmondi, Drudes Ann. **15**. p. 573—595 (1904). Dort wird gezeigt, dass die Absorption durch grosse Complexe hervorgebracht wird.

Product beider in Betracht kommt. Das erklärt sich durch die Annahme, jedes absorbirende Theilchen, welches von dem Lichte getroffen wird, absorbire immer den gleichen Bruchtheil.

Gehen wir nun zu Gasen über, so können wir die Zahl der absorbirenden Theilchen vermehren durch die Dicke der Schicht oder durch die Dichte des Gases, und es liegt die Vermuthung nahe, dass es auch bei Gasen nur auf das Product dieser beiden Grössen ankomme, oder dass Verdoppelung der Schichtdicke äquivalent sei Verdoppelung der Dichte.

Allein es ist schon sehr früh bemerkt worden, dass das im Allgemeinen nicht richtig ist; schon Desains[1]) beobachtete, dass die Absorption der Wärmestrahlung durch Ameisenätherdampf bei verschiedenem Druck nicht dem erwarteten Gesetz folge, oder anders ausgedrückt, dass der Absorptionscoefficient eine Function der Dichte sei. Später hat Tyndall[2]) für eine ganze Anzahl von Gasen Aehnliches gefunden.

Trotzdem hat Zöllner[3]) in seiner schon im vorigen Bande[4]) besprochenen Theorie die Dichte als gleichwerthig mit der Dicke der Schicht gesetzt, und Wüllner[5]) hat sich ihm angeschlossen. Zöllner freilich schränkt diese Annahme vorsichtig ein, indem er sagt, sie gelte nur, solange man die Wirkung „als unabhängig von dem Abstande der Theilchen betrachten kann".

Damit hat Zöllner ganz richtig den Punkt erkannt, der seine Theorie zum Scheitern bringen kann, aber er scheint diesen Einfluss gering geschätzt zu haben und spricht in der ganzen Abhandlung nicht weiter davon. Die Emissionserscheinungen aber, ebenso wie die Absorptionserscheinungen, zwingen uns zu der Annahme, dass der Einfluss benachbarter schwingender Theilchen auf einander ein sehr bedeutender sei. Erstens können die Schwingungen unter dem Einfluss der äusseren Kräfte gestört werden, was sich in einer Verbreiterung der Linien oder Banden kund giebt. Dann aber können sich unter höherem Druck auch andere Aggregate mit zum Theil ganz veränderten Schwingungsverhältnissen, also ganz veränderter Absorption ausbilden, Schwingungen, die niemals durch Vermehrung der Dicke der Schicht hervorgebracht werden können.

94. Bleiben wir zunächst bei der ersten Wirkung: wenn wir ein Absorptionsband mit langsam abfallenden Rändern vor uns haben, so werden wir nicht die wahren Ränder, d. h. die Stellen, wo die Absorption beginnt von Null

1) P. Desains, Recherches sur l'action absorbante que certains liquides volatils et leurs vapeurs exercent sur la chaleur venue d'une lampe à cheminée de verre. C. R. **64**. p. 1086—1088 (1867).

2) Siehe namentlich die Abhandlungen in den Phil. Trans. von 1861—1864.

3) F. Zöllner, Ueber den Einfluss der Dichtigkeit und Temperatur auf die Spectra glühender Gase. Ber. Sächs. Ac. d. W. **22**. p. 233—253 (1870): auch Pogg. Ann. **142**. p. 88—111 (1871), Phil. Mag. (4) **41**. p. 190—205 (1871).

4) Auch Bd. II. p. 241.

5) A. Wüllner, siehe z. B. Lehrbuch der Physik, 4. Aufl. Leipzig bei Teubner 1883. Bd. II. p. 286ff.

abzuweichen, wahrnehmen, sondern werden es schmäler sehen, da die Ränder dort erscheinen, wo die Absorption über die Schwelle der Wahrnehmbarkeit tritt. Verdicken wir die Schicht, so wächst die Absorption für alle Wellenlängen in gleichem Verhältniss, das Band wird dunkler und breiter, kann aber selbst bei ∞ dicker Schicht nie über eine gewisse Breite hinausgehen, falls nämlich zwischen den einzelnen Banden die Absorption Null ist, wie es bei Gasen der Fall zu sein scheint. Wenn wir statt dessen die Dichte vermehren, wird nicht nur die eben besprochene Aenderung eintreten, sondern es treten an den Rändern neue Schwingungen auf, die Absorptionscurve wird nicht nur höher, sondern ändert auch ihre Gestalt; die Absorption nimmt somit stärker zu.

Haben wir ein Absorptionsband mit steil abfallenden Rändern, so werden durch vermehrte Dicke kaum neue Wellenlängen an den Rändern absorbirt, während durch vermehrte Dichte das oben Besprochene eintritt; der Unterschied zwischen der Wirkung der Dicke und Dichte ist also noch grösser, als im vorigen Falle.

Aus diesen Betrachtungen folgt, dass das Absorptionsspectrum und ebenso natürlich das Emissionsspectrum, niemals durch vermehrte Dicke der Schicht continuirlich werden kann, wie Zöllner und Wüllner annehmen, wenn das Spectrum wirklich aus isolirten Linien oder Banden besteht, für die dazwischen liegenden Wellenlängen aber das Absorptionsvermögen Null ist. Wohl aber kann in diesem Fall vermehrte Dichte das Spectrum continuirlich machen, sie muss es sogar nach unserer Begründung für das continuirliche Spectrum der festen Körper.[1]) In wie weit in jedem bestimmten Falle ein Spectrum als wirklich discontinuirlich zu gelten hat, entzieht sich freilich unserer Kenntniss; es scheint aber in vielen Fällen wirklich so beschaffen zu sein. Einen interessanten Versuch dafür von Paschen[2]) habe ich Bd. II S. 245 besprochen. Paschen fand, dass, um die gleiche Absorption hervorzurufen, welche in einer Bande eine CO_2-Schicht von 7 cm Dicke erzeugt, für Wellenlängen ausserhalb der Bande eine Schicht von mindestens 3 km Dicke nöthig sei. Auch die scharf begrenzten Linien der Nebelflecke und der Protuberanzen, wo es sich um zwar unbekannte aber enorme Dicken handelt, zeigen dasselbe.[3])

Auch Lockyer[4]) zieht aus seinen Versuchen mit Frankland über die Absorption von Dämpfen den Schluss, nur die Dichte, nicht die Dicke, mache das Spectrum continuirlich, wobei ich freilich zugeben will, dass die nur qualitativen Versuche nicht ganz beweiskräftig sind. Ueberhaupt liegen zu der Frage kaum quantitative Messungen vor. Die meisten Beobachter über Absorption in Dämpfen und Gasen begnügen sich mit der Constatirung, dass die meist unscharfen Linien sich sowohl mit Dicke als mit Dichte verbreitern,

1) Siehe Bd. II, Kap. III.
2) F. Paschen, Ueber die Emission der Gase. Wiedem. Ann. **50**. p. 1—39 (1894), p. 31
3) Darauf wies auch Ebert hin, Wiedem. Ann. **33**. p. 155—158 (1888).
4) J. N. Lockyer, Spectroscopic notes. No. I. On the absorption of great thicknesses of metallic and metalloidal vapours. Proc. Roy. Soc. **22**. p. 371—372 (1874).

und dass schliesslich die Absorption in manchen Theilen continuirlich wird; ob aber Dichte und Dicke einander äquivalent sind, wird selten geprüft.

95. Dafür, dass durch vermehrte Dichte auch eine qualitativ völlig neue Absorption auftreten kann, haben wir nur ein evidentes Beispiel im Sauerstoff. Janssen[1]) versuchte, um den Ursprung der terrestrischen Gruppen A, B, α im Sonnenspectrum aufzuklären — deren Zugehörigkeit zu Sauerstoff schon vorher Egoroff[2]) bewiesen hatte —, die Linien beim Durchgang des Lichtes durch Stahlröhren von 40 und 60 m Länge, die mit O gefällt waren, zu erhalten. Um die Absorption zu verstärken, füllte er die Röhren unter höherem Druck. Dabei traten ausser den Banden A, B, α, die bekanntlich aus gesetzmässig gebauten Linienserien bestehen[3]), noch neue, im Sonnenspectrum nicht sichtbare Bänder auf, bei λ 632—622, 580—572, 482—478, welche nicht in Linien auflösbar sind. Während für die Banden A, B, α die Dicke der Schicht äquivalent der Dichte ist, gilt das für die neuen Banden nicht, ihre Dunkelheit wächst vielmehr proportional dem Quadrat der Dichte. Janssen prüft dies in verschiedener Weise: das Licht durchläuft ausser dem Rohr von 60 m noch eins von 20 m Länge; ersteres wird evacuirt, das zweite mit O unter 12 Atmosphären gefüllt. Dann sind die Banden sichtbar. Werden dann die Rohre verbunden, so dass die absorbirende Masse unverändert bleibt, der Druck aber sinkt, so verschwinden die Banden.

Ferner zeigt sich, dass in dem Rohr von 60 m die Banden bei 6 Atmosphären sichtbar sind. Es wird nun für eine Anzahl kürzerer Rohre der Druck aufgesucht, der nöthig ist, um sie sichtbar zu machen, und die Zahlen werden verglichen mit denen, die man berechnen kann, 1. nach der alten Regel, dass Dichte und Dicke äquivalent sind, 2. unter der Annahme, dass die Dunkelheit proportional dem Quadrat der Dichte wachse. Es ergiebt sich folgende Tabelle:

Rohrlänge	Druck beobachtet	Druck berechnet 1	Druck berechnet 2
60 m	6	6	6
20 m	10—12	18	10.4
5 m	23	72	20.7
1.47 m	38	240	38.3
0.75 m	50—55	480	53.6
0.42 m	70—75	858	71.7

Man sieht, dass die Beobachtungen sehr gut mit der Annahme des quadratischen Gesetzes überein stimmen. Daraus erklärt sich, dass die Banden

1) J. Janssen, Analyse spectrale des éléments de l'atmosphère terrestre. C. R. **101**. p. 649—651 (1885). Sur les spectres d'absorption de l'oxygène. C. R. **102**. p. 1352—1353 (1886). Sur les spectres de l'oxygène. C. R. **106**. p. 1118—1119 (1888). Sur l'application de l'analyse spectrale à la mécanique moléculaire et sur les spectres de l'oxygène. Rep. Brit. Ass. 1888. p. 547—554.

2) N. Egoroff, C. R. **93**. p. 385—387 (1881). C. R. **93**. p. 788—796 (1881). C. R. **95**. p. 447—449 (1882). C. R. **97**. p. 555—557 (1883). C. R. **101**. p. 1143—1145 (1885).

3) Siehe Bd. II. p. 487 ff., und dieser Band § 255—257.

in der Erdatmosphäre gewöhnlich nicht sichtbar sind; erst wenn die Schicht sehr viel dicker wird, treten sie auf; so hat Janssen das erste Band im Sonnenspectrum gesehen, als die Sonne wenige Grade über dem Horizont stand, das zweite Band vom Pic du Midi aus, als die Sonne sich 2° unter der Horizontalen befand.

Nimmt man an, dass die Banden auch in flüssigem Sauerstoff auftreten können, so kann man die nöthige Schichtdicke berechnen: Janssen setzt die Dichte des flüssigen O als 695 Mal so gross, wie die des Gases bei 1 Atmosphäre. Dann gilt die Gleichung $60 \times 6^2 = x 695^2$, also die Dicke $x = 0.0045$ m. In der That hat Olszewski[1]) die Bänder in einer 7 mm dicken Schicht gesehen.

Sucht man die Erscheinung und das Gesetz zu deuten, so ist die einfachste Erklärung, dass im Sauerstoff ausser den gewöhnlichen Moleceln, die A, B, α bedingen, auch noch complicirtere vorhanden sind, Aggregate, die die neuen Banden hervorrufen, und deren Zahl proportional mit dem Druck zunimmt. Da mit dem Druck ferner die Zahl der in der Volumeinheit vorhandenen Theilchen wächst, ergiebt sich das quadratische Gesetz.

Wir haben hier einen ausserordentlich interessanten, aber extremen Fall, dass sich ganz neue Banden durch Druck entwickeln; die gewöhnliche Erscheinung wird sich darauf beschränken, dass den Absorptionsbanden nahe gelegene Spectraltheile noch absorbirt werden, die Gesammtabsorption sich also zusammensetzt aus einer solchen, die proportional der Dichte, und einer geringeren, die vielleicht proportional dem Quadrat der Dichte wächst.

96. Dass dies in der That der Fall ist, ist in neuerer Zeit mehrfach beobachtet, nachdem schon Tyndall[2]) zahlreiche derartige Versuche, namentlich für CO_2 veröffentlicht hatte. So hat Ångström[3]) gefunden, dass, soweit die Genauigkeit reichte, eine Dampfschicht von doppelter Dichte mehr absorbirt, als eine solche von doppelter Dicke; Paschen[4]) findet, dass flüssiges Wasser dieselben Wellenlängen absorbirt, wie dampfförmiges, aber auch noch die angrenzenden längeren.

Einen neuen Anstoss zu weiterer Untersuchung gab dann ein zwar geistreicher, aber auf völlig falschen Voraussetzungen beruhender Versuch von Arrhenius[5]), die Entstehung der Eiszeit zu erklären. Er benutzt die alte

1) K. Olszewski, Ueber das Absorptionsspectrum des flüssigen Sauerstoffs und der verflüssigten Luft. Wien. Ber. **95**, II. p. 257—261 (1887), auch Wiedem. Ann. **37**. p. 570—575 (1888). Siehe auch Wiedem. Ann. **42**. p. 663—665 (1891). Auch Liveing und Dewar finden diese Banden: Phil. Mag. (5) **26**. p. 286—290 (1888). Sie geben als Wellenlängen: 6410—6190, 5865—5635, 5350—5280, 4820—4710, 4480—4455.

2) J. Tyndall, siehe z. B. Phil. Trans. **152**, I. p. 59—98 (1862), Proc. Roy. Soc. **12**. p. 679—683 (1863).

3) K. Ångström, Études de la distribution spectrale de l'absorption dans le spectre infrarouge. Öfvers. k. Vet.-Akad. Förh. **47**. No. 7. p. 331—352 (1890).

4) F. Paschen, Siehe Wiedem. Ann. **51**. p. 23 und **52**. p. 221 (1894).

5) S. Arrhenius, Bih. till. k. Sv. Ak. Handl. **22**. Afd. 1 (1896); im Auszug: On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground. Phil. Mag. (5) **41**. p. 237—276 (1896).

Vorstellung, die Atmosphäre wirke für die Erde als Schutzhülle gegen Wärmestrahlung in den Weltraum, indem CO_2 und H_2O die Wärme absorbiren. Mit Variation des CO_2-Gehaltes könne diese Hülle besser oder schlechter wirken, die mittlere Temperatur auf der Erde sich also ändern. Aus den alten Beobachtungen von Langley über die Absorption der Mondstrahlung in der Erdatmosphäre sucht er nun die Absorption durch CO_2 und H_2O getrennt zu berechnen, kommt aber, ohne es zu bemerken, zu ganz falschen Resultaten. So meint er, die Absorption erstrecke sich ziemlich über das ganze Ultraroth, während durch Ångström, Julius, Paschen längst nachgewiesen war, dass nur einzelne relativ schmale Absorptionsstreifen vorhanden sind. Auf Grund dieser falschen Ergebnisse schliesst er dann, Zunahme der CO_2 könne die Atmosphäre noch erheblich undurchlässiger machen, die Erdtemperatur steigern, andererseits würde eine Abnahme der CO_2 auf etwa die Hälfte des jetzigen Betrages die mittlere Temperatur um mehrere Grade sinken lassen, wodurch eine neue Eiszeit entstehen würde.

Gegen diese Anschauungen wendet sich Ångström[1]; er weist darauf hin, dass nach Versuchen von Paschen eine CO_2-Schicht von 7 cm Dicke unter 1 Atmosphäre Druck schon vollkommen absorbirt, dass nach seinen eigenen Versuchen auf dem Pic von Teneriffa die Absorption der betreffenden Strahlen der Sonne durch die CO_2 der Atmosphäre auch vollkommen sei, da eine weitere Schicht von 30 cm CO_2 nichts mehr absorbirte. Es ergiebt sich, dass, solange nicht der Kohlensäuregehalt unter etwa 20 % des jetzigen Werthes sinkt, Abnahme oder Zunahme keinen Einfluss auf die Absorption und somit auf die Temperatur haben kann. — Darauf hin stellt Arrhenius[2] in dem Laboratorium von Rubens Versuche über die Absorption durch CO_2 an, mit dem Zweck, eine weitere Zunahme der Absorption bei Vermehrung der CO_2 über die oben angegebenen Grenzen nachzuweisen. Statt aber die Dicke der Schicht zu vermehren, nimmt er eine Schicht von constanter Dicke, vermehrt den Druck bis zu 6 Atmosphären und findet andauerndes Wachsen der Absorption, wie es nach dem vorher Besprochenen selbstverständlich ist.

Ångström[3] weist auf diesen neuen Fehler hin und macht genauere Versuche über den Einfluss des Druckes nach verschiedenen Methoden. Entweder benutzt er zwei hinter einander gesetzte Röhren; die längere ist evacuirt, die kürzere mit CO_2 gefüllt; nachdem die Absorption gemessen ist, werden die Röhren verbunden, so dass dieselbe Gasmasse, aber bei kleinerer Dichte absorbirt. Im zweiten Fall findet sich stets die Absorption geringer. Oder

1) K. Ångström, Ueber die Bedeutung des Wasserdampfes und der Kohlensäure bei der Absorption der Erdatmosphäre. Drudes Ann. **3.** p. 720—732 (1900).

2) Sv. Arrhenius, Ueber die Wärmeabsorption durch Kohlensäure. Drudes Ann. **4.** p. 690—705 (1901).

3) K. Ångström, Ueber die Abhängigkeit der Absorption der Gase, besonders der Kohlensäure, von der Dichte. Öfv. k. Vet.-Ak. Förh. 1901, Nr. 6 p. 371—380, auch Drudes Ann. **6.** p. 163—173 (1901). Siehe auch: Einige Bemerkungen zur Absorption der Erdstrahlung durch die atmosphärische Kohlensäure. Öfv. k. Vet.-Ak. Förh. 1901. Nr. 6 p. 381—389.

die längere Röhre wird mit CO_2 gefüllt, die kürzere ist leer. Füllt man dann auch die kürzere, so wächst die Absorption um einen sehr kleinen Betrag[1]; wenn man aber den Druck in der kleinen Röhre erhöht, so wächst ihre Absorption viel mehr, ein Beweis, dass dadurch andere Strahlen absorbirt werden, als von der CO_2 bei einer Atmosphäre. Endlich vergleicht Ångström die Absorption einer Röhre von 1 m Länge bei 4 Atmosphären Druck und einer zweiten von 4 m Länge bei 1 Atmosphäre Druck; erstere absorbirt 16%, letztere 13% der Strahlen.

Ångström hat noch Messungen durch Koch[2]) veranlasst, aus welchen ich nur eine Tabelle geben will:

Schichtdicke in cm	Absorption in % bei Druck		
	½ Atm	1 Atm	2 Atm
12	5.9	8.1	—
20	7.9	9.5	11.3
31	8.9	10.2	—
98	9.9	11.7	13.7

Endlich hat Schäfer[3]) die Frage aufgenommen: er untersucht mit Thermosäule und Spectrometer die Absorption der Kohlensäure bei Drucken zwischen 1 und 4 Atmosphären. Während eine Verdickung der Schicht keine Aenderung der Absorption hervorruft, tritt durch Erhöhung des Druckes sowohl eine Zunahme der Absorption an jeder Stelle, als auch eine Verbreiterung des Absorptionsbandes ein. Schäfer erklärt ersteres durch die wohl berechtigte Anahme, das Spectrum bestehe aus einzelnen Linien mit durchlässigen Zwischenräumen. Mit zunehmender Dichte verbreitert sich jede Linie, die Zwischenräume nehmen ab, das Spectrum strebt einem continuirlichen zu.

Ich denke, durch alle diese Beobachtungen ist wenigstens für CO_2 der Einfluss der Dichte auf die Absorption erwiesen, und da ähnliches Verhalten, wenn auch weniger eingehend untersucht, bei zahlreichen andern Substanzen[4]) beobachtet ist, können wir eine allgemeine Thatsache darin sehen.

97. Auch die Temperatur wird in vielen Fällen von erheblichem Einfluss bei Dämpfen und Gasen sein, wenn auch noch sehr wenig darüber bekannt ist. Es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, dass in vielen Fällen mit steigender Temperatur der Dämpfe eine Dissociation sich geltend macht, welche immer schneller anwächst. Durch das Auftreten anders gebauter Moleceln kann die Absorption entweder nur quantitativ oder auch qualitativ verändert werden. Als besonders auffallend sind im Wesentlichen nur Fälle der letzten

1) Auch J. Tyndall hat zahlreiche derartige Versuche gemacht.

2) J. Koch, Beiträge zur Kenntniss der Wärmeabsorption in Kohlensäure. Öfv. k. Vet.-Ak. Förh. 1901, Nr. 6, p. 475—488.

3) Cl. Schäfer, Ueber das ultrarothe Absorptionsspectrum der Kohlensäure. Habilitationsschrift. Breslau 1903. Bei A. Lax in Hildesheim.

4) Namentlich für Wasserdampf sind die Verhältnisse noch genauer besprochen durch F. W. Very, U. St. Weather bureau. Bull. G. 1900. 4°, 134 pp.

Art beschrieben. Ich nenne hier nur die Veränderungen, welche sich in der Absorption des Dampfes von Na und K zeigen [1]), die Versuche von Salet und Gernez für Schwefel [2]), von Lockyer und Roberts [3]) für eine Reihe von Metallen, von Konen für Jod [4]), von Laird [5]) für Chlor, von Hasselberg [6]) u.s.w.

Bei den meisten der genannten Versuche bewirkt freilich die Steigerung der Temperatur gleichzeitig eine solche der Dichte, so dass man nicht immer weiss, welche Theïle der Wirkung man den beiden Aenderungen zuschreiben soll; wir werden nur vermuthen können, dass auf Rechnung der Dichte namentlich die Verbreiterung der Banden, auf Rechnung der Temperatur die qualitative Aenderung des Spectrums kommt.

G) Dichroismus der Krystalle.

98. Eine ganz besondere Stellung nehmen in Bezug auf die Absorption die Krystalle ein. Es ist schon früh, wie es scheint zuerst durch Arago, bemerkt worden, dass weisses Licht, welches in verschiedenen Richtungen durch einen doppelt brechenden Krystall gegangen ist, verschieden gefärbt austreten kann, d. h., dass die Absorption von der Richtung des Durchganges abhängig ist. Später sind zahlreiche Beobachtungen darüber von Brewster, Babinet, Haidinger gemacht worden, die zu dem präciseren Ausspruch geführt haben, dass die Absorption von der Schwingungsrichtung im Krystall abhängt. Das Licht, welches durch einen Krystall hindurchgegangen ist, besteht aus zwei senkrecht zu einander schwingenden Bündeln, die verschieden durch Absorption beeinflusst, also verschieden gefärbt sein können, aber gewöhnlich gemischt zur Wahrnehmung kommen. Daher bedeutete es einen erheblichen Fortschritt, als Haidinger durch Erfindung seiner dichroscopischen Lupe lehrte, in einfachster Weise die beiden Bündel zu trennen und zwei dicht an einander grenzende Bilder zu erzeugen, an welchen man auch geringe Unterschiede der Absorption der beiden Lichtbündel wahrnehmen

1) H. E. Roscoe and A. Schuster, Note on the absorption spectra of potassium and sodium at low temperatures. Proc. Roy. Soc. **22**. p. 362—364 (1874). A. Schuster, The Spectra of chemical compounds. Nat. **16**. p. 193—194 (1877). — J. N. Lockyer, Spectroscopic notes. Proc. Roy. Soc. **22**. p. 371—372, 372—374 (1874).

2) G. Salet, Sur le spectre d'absorption de la vapeur de soufre. C. R. **74**. p. 865—866 (1872). — D. Gernez, Sur les spectres d'absorption des vapeurs de soufre, d'acide sélénieux et d'acide hypochloreux. C. R. **74**. p. 803—805 (1872). Gernez findet, dass das Absorptionsspectrum aus einem continuirlichen in ein Bandenspectrum übergeht bei der Temperatur, wo plötzlich die Dampfdichte sich stark vermindert.

3) J. N. Lockyer and W. Chandler Roberts, On the absorption spectra of metals volatilized by the oxyhydrogen flame. Proc. Roy. Soc. **23**. p. 344—349 (1875).

4) H. Konen, Ueber die Spectren des Jod, Inaug.-Diss. Bonn 1897; Wiedem. Ann. **65**. p. 257—286 (1898).

5) E. R. Laird, The absorption spectrum of chlorine. Astrophys. J. **14**. p. 85—115 (1901).

6) B. Hasselberg, Untersuchungen über das Absorptionsspectrum des Jodgases. Mém. acad. St. Pétersb. (7) **36**. No. 17 (1889); Untersuchungen über das Absorptionsspectrum des Broms. K. Sv. Vet.- Akad. Handl. **24**. No. 3 (1890).

kann. Auf diese Weise fand man, dass es in den einaxigen Krystallen zwei besonders verschiedene Farben gebe und sprach von Dichroismus der Krystalle, bei den zweiaxigen dagegen drei verschiedene Farben auftreten, Pleochroismus.

Babinet[1]) fand zuerst eine gewisse Regelmässigkeit bei den einaxigen Krystallen, die er so aussprach, dass er sagte: der stärker gebrochene Strahl wird auch stärker absorbirt. Das Gesetz sei allerdings nicht ganz allgemein, so stimme es nicht für Beryll[2]).

Noch bis zur Mitte des vorigen Jahrhunderts beschränken sich die Veröffentlichungen auf eine rohe Angabe der grösseren oder geringeren Absorption, resp. der auftretenden Mischfarben, ohne dass ein Versuch gemacht wurde, die verschiedene Absorption einzelner Farben zu untersuchen. Alle diese Arbeiten kann ich bei Seite lassen. Erst Beer[3]) nahm eine Zerlegung des Lichtes vor, theils ganz roh durch Vorsetzen rother und blauer Gläser, theils auch durch spectrale Zerlegung. Er fand dabei die Babinetsche Regel in vielen Fällen nicht bestätigt; das interessanteste Ergebniss, am Idokras und Kupferacetat gewonnen, war aber, dass die Gültigkeit der Regel von der Wellenlänge abhängen kann. Bei diesen Krystallen zeigte sich, dass für längere Wellen die Regel gilt, für kürzere nicht; wenn man also die Grösse der Absorption als Function der Wellenlänge für den ordinären und den extraordinären Strahl durch Curven darstellt, schneiden sich dieselben; in der einen Hälfte des Spectrums wird der ordinäre Strahl stärker absorbirt, in der andern der extraordinäre. Damit ist der Babinetschen Regel eigentlich jeder Boden entzogen.

Während in dieser Abhandlung die Helligkeiten nur geschätzt werden, veröffentlicht Beer[4]) noch in demselben Jahre eine zweite, in der photometrische Messungen am Cordierit ausgeführt werden, die aber in Folge der unvollkommenen Methode nicht die Absorption selbst, sondern nur das Verhältniss der Intensitäten der beiden durchgegangenen Strahlen ergeben. Nicht viel weiter kommt Hagen[5]) bei einer photometrischen Messung an Kalium-Eisencyanid, wo er das Verhältniss der Durchlässigkeiten für zwei senkrecht zu einander polarisirte Lichtbündel bestimmt. Uebrigens bestätigt er in dieser Arbeit die Gültigkeit des „Beerschen Gesetzes“ auch für Krystalle (siehe

1) J. Babinet soll das Gesetz 1831 in der Pariser Akademie vorgetragen haben; eine Publication dieses Vortrages habe ich nicht gefunden. In späteren Abhandlungen, z. B. C. R. 5. p. 758—766 (1837) erwähnt er es als schon bekannt.

2) J. Babinet, Sur l'absorption dans les milieux colorés biréfringents C. R. 7. p. 832—833 (1839).

3) A. Beer, Beobachtungen an pleochromatischen Krystallen. Pogg. Ann. 82. p. 429—440 (1851).

4) A. Beer, Versuch, die Absorptions-Verhältnisse des Cordierits für rothes Licht zu bestimmen. Pogg. Ann. 84. p. 37—44 (1851).

5) O. Hagen, Ueber die Absorption des Lichtes in Krystallen. Pogg. Ann. 106. p. 33—55 (1859).

lieser Band p. 17.) Wenn ich dann noch erwähne, dass auch Grailich[1] indet, dass die Babinetsche Regel für einen Theil des Spectrums gelten ɛann, für den andern nicht, sind die älteren Untersuchungen besprochen.

99. Die neuere Zeit ist durch exacte photometrische Messungen der Absorptions- oder Extinctionscoefficienten mittelst eines Polarisationsphotometers ınd durch Aufstellung von Theorien über die Absorption in Krystallen und leren Prüfung ausgezeichnet. Ich betrachte es nicht als meine Aufgabe, diese Theorieen hier auseinander zu setzen oder ihre Prüfung zu verfolgen. Vielnehr beschränke ich mich ausschliesslich auf die Angabe der wichtigsten Arbeiten und einiger besonders interessanter Resultate.

Man hatte als selbstverständlich angenommen, dass die Hauptrichtungen ler Absorption, — Ramsay hat sie später Absorptionsaxen genannt, — zusammenfielen mit den Elasticitätsaxen, und sprach daher von „Axenfarben". Laspeyres[2]) fand aber zuerst bei Piemontit, dass das nicht der Fall sei. Ramsay[3]) bestätigt dies für Epidot und andere Krystalle des monoclinen oder triclinen Systems, findet, dass die Absorptionsaxen auch nicht senkrecht auf einander zu stehen brauchen. Erwähnt seien noch die photometrischen Messungen von Pulfrich[4]) an mehreren Krystallen, von Schwebel[5]) an Turmalinen.

In dieser Zeit wird auch eine Theorie für absorbirende Krystalle entwickelt, namentlich durch Voigt[6]) und Drude,[7]) und es scheint, dass dieselbe im Allgemeinen bestätigt worden ist. Von neueren Arbeiten, die meist ın diese Theorieen anknüpfen, nenne ich noch Drude[8]), Ehlers[9]), Ites[10]),

1) J. Grailich, Krystallographisch-optische Untersuchungen. Wien & Olmüz bei Hölzel 858, 236 pp. Siehe p. 55 u. ff.

2) H. Laspeyres, Mineralogische Bemerkungen. Zs. f. Krystall. **4.** p. 433—467 (1880).

3) W. Ramsay, Ueber die Absorption des Lichtes in Epidot vom Sulzbachthal. Zs. f. Krystall. **13.** p. 97—134 (1888).

4) C. Pulfrich, Photometrische Untersuchungen über Absorption des Lichtes in isoropen und anisotropen Medien. Wiedem. Ann. **14.** p. 177—218 (1881); Zs. f. Krystall. **6.** p. 142 —159 (1882).

5) P. Schwebel, Photometrische Untersuchungen an Turmalinplatten. Zs. f. Krystall. '. p. 153—166 (1883).

6) W. Voigt, Zur Theorie der Absorption des Lichtes in Krystallen. Wiedem. Ann. **23.** ı. 577—606 (1884). Siehe auch Wiedem. Ann. **23.** p. 104—147, 554—577 (1884). Zur Theorie es Lichtes, Wiedem. Ann. **43.** p. 410—437 (1891).

7) P. Drude, Ueber die Gesetze der Reflexion und Brechung des Lichtes an der Grenze bsorbirender Krystalle. Wiedem. Ann. **32.** p. 584—625 (1887); Das Verhalten der Absorptionsoefficienten von Krystallen. Wiedem. Ann. **40.** p. 665—680 (1890). Siehe auch Wiedem Ann. **35.** p. 508—523 (1888). Winkelmann, Handb. der Physik. Breslau bei Trewendt 1894. Bd. II, . p. 806 u. ff.

8) P. Drude, Ueber die Absorption des Lichtes in monoclinen Krystallen. Zs. f. Krytall. **13.** p. 567—575 (1888).

9) J. Ehlers, Die Absorption des Lichtes in einigen pleochroitischen Krystallen. N. ahrb. f. Miner. Beilagebd. **11.** p. 259—317 (1897).

10) P. Ites, Ueber die Abhängigkeit der Absorption des Lichtes von der Farbe in krytallisirten Körpern. Inaug.-Diss. Göttingen 1903. Gött. bei Kästner, 82 pp.

Müller[1]). Erwähnen will ich noch, dass neuerdings Meslin den Namen „weisser Dichroismus" für eine längst bekannte Sache einführen will. Wenn die Absorption beider Strahlen für alle Farben proportional ist, so treten keine Farbenunterschiede, sondern nur Intensitätsunterschiede auf; ist die Absorption im ganzen Spectrum ungefähr gleich gross, so bleiben die Strahlen auch farblos. Dass der eine Strahl stärker absorbirt ist, kann man dann daran erkennen, dass das austretende gemischte Licht nicht natürliches ist, sondern eine Schwingungsrichtung überwiegt.

100. Besonders interessant werden die Fälle sein, wo wir nahezu scharfe Absorptionslinien haben, also namentlich bei den Salzen der seltenen Erden. Man würde von vorn herein geneigt sein, die Unabhängigkeit dieser Linien von der Schwingungsrichtung des Lichtes im Krystall anzunehmen. Allein schon Bunsen[2]) fand bei den Didymsalzen, dass die Absorptionsspectren der Krystalle zwar im Grossen und Ganzen unverändert bleiben, mag das Licht parallel oder senkrecht zur Axe schwingen, dass aber bei Anwendung grösserer Dispersion sehr deutliche Unterschiede auftreten. Dasselbe wurde bald darauf von Sorby[3]) an Jargonen bemerkt. Die ausführlichsten Untersuchungen führte dann an zahlreichen, die seltenen Erden enthaltenden Krystallen und Mineralien Becquerel[4]) aus und formulirte bestimmtere Gesetze.

Die Aenderungen, welche in den Spectren beobachtet werden, betreffen nie die Wellenlänge der Banden, sondern nur ihre Intensität, indem einzelne Banden in bestimmten Richtungen schwächer werden oder auch ganz verschwinden können. Das Spectrum hängt ausschliesslich von der Schwingungsrichtung des Lichtes ab. Bei den einaxigen Krystallen sind zwei Spectren zu unterscheiden, das ordinäre Spectrum, welches Schwingungen senkrecht zur Axe entspricht, und das extraordinäre Spectrum, welches von Schwingungen parallel der Axe erzeugt wird. Der ordinäre Strahl zeigt immer dasselbe Spectrum, der extraordinäre aber ein Mischspectrum, entstehend aus der Uebereinanderlagerung des ordinären und des extraordinären. Letzteres wird rein beobachtet nur in dem senkrecht zur optischen Axe durchgehenden extraordinären Strahl. Ist die Intensität einer Bande im ordinären Spectrum a^2, im extraordinären b^2, so soll die Intensität für Schwingungen unter dem Winkel φ gegen die Axe sein:

$$I = (a \sin^2\varphi + b \cos^2\varphi)^2.$$

Becquerel giebt die Wellenlängen der Spectren von Scheelit, Apatit,

1) E. C. Müller, Optische Studien am Antimonglanz. N. Jahrb. f. Miner. Beilagebd. **17**. p. 187—251 (1903).

2) R. Bunsen, Ueber die Erscheinungen beim Absorptionsspectrum des Didyms. Pogg. Ann. **128**. p, 100—108 (1866).

3) H. C. Sorby, On some remarkable spectra of compounds of zirconia and the oxides of uranium. Proc. Roy. Soc. **18**. p. 197—207 (1870), auch Phil. Mag. (4) **39**. p. 450—460 (1870).

4) H. Becquerel, Recherches sur les variations des spectres d'absorption dans les cristaux. Ann. chim. et phys. (6) **14**. p. 170—257 (1888). Siehe auch C. R. **102**. p. 106—110, C. R. **103**. p. 198—202 (1886); C. R. **104**. p. 165—169, 777—780, 1691—1693 (1887); C. R. **108**. p. 282 —284, 891—894 (1889).

Parisit, Xenotim, Jargon. Ich will nur die Tabelle von Parisit, einem Carbonat von Ce, La, Di mit Ca und F, anführen:

Ordin. Spectrum:	—	676.8	673.5	—	630.0	—	595.4	—	—	590.5	587.9	
Extraord. „	682.5	**676.8**	—	650.0	—	597.9	—	594.4	592.7	—	587.9	
	585.2	**582.5**	—	579.3	577.0	575.4	—	—	—	—	532.7	531.4
	—	582.5	**580.2**	—	577.4	575.0	573.6	**570.8**	536.0	535.0	232.7	531.4
	528.5	525.9	523.7	**522.7**	521.2	518.3	513 2	511.3	510.0	504.6	483.2	475.3
	528.5	—	—	—	521.2	519.2	513.2	bis	510.0	—	483.2	—
	470,6	445.1										
	470.6	456.1										

Die fett gedruckten Zahlen bedeuten besonders starke Banden. Bei den optisch zweiaxigen Krystallen giebt es drei ausgezeichnete Schwingungsrichtungen, die nach der ersten und zweiten Mittellinie und die senkrecht zu beiden stehende Richtung. Ihnen entsprechen drei verschiedene Spectren, die aber wiederum nur durch die Intensitäten, nicht durch die Wellenlängen der Banden verschieden sind. Bezeichnet man die Intensitäten einer Bande in Licht, welches nach diesen Richtungen schwingt, mit a^2, b^2, c^2, haben wir dann Licht, dessen Schwingungsrichtung mit jenen Richtungen die Winkel α, β, γ bildet, so soll die Intensität der Bande sein:

$$I = (a \cos^2\alpha + b \cos^2\beta + c \cos^2\gamma)^2.$$

Es finden sich aber bei den Didymsalzen einige Banden, die sich ganz anomal verhalten. Becquerel schliesst, sie rührten von fremden Substanzen her, meint, man könne dadurch z. B. Neodym- von Praseodymbanden unterscheiden;[1]) ich will darauf nicht näher eingehen. Untersucht werden: Didymsulfat und -nitrat, die Doppelnitrate von Di und K, La und K, La und Am, Monazit, Rabdophan, Leucophan, einige Uranylsalze. Ich will nur ein Stück der Tabelle für Didymsulfat geben:

Schwingungen parallel zu		
erste Mittellinie	mittlere Axe	zweite Mittellinie
589.5	589.5	—
—	—	586.6
586.0	586.0	585.5
583.5	**583.5**	**583.5**
581.3	**581.3**	**581.3**
579.0	**579.0**	579.0
—	577.9	577.2
576.4	—	—
575.1	575.1	575.1
573.9	573.9	573.9
571.7	**571.7**	**571.7**
534.5	534.5	—
—	533.0	533.5
532.3	532.3	—
—	531.0	531.0
530.0	530.0	530.0
u. s. w.	u. s. w.	u. s. w.

1) Siehe dazu: A. E. Tutton, The absorption spectra of crystalls. Nat. **38.** p. 343—344 (1888).

Diese Beobachtungen Becquerels sind sehr werthvoll, ebenso die die Abhandlung begleitenden Tafeln; die Formeln für die Intensität erscheinen aber als unmöglich. Sie widersprechen durchaus der Theorie der Absorption in Krystallen[1]). Carvallo[2]) zeigt, dass man aus den Formeln den Schluss ziehen müsse, dass die Intensität eine andere sei, wenn man einmal Licht durch zwei Platten von der Dicke e und e' hinter einander hindurch gehen lasse, ein andermal durch eine Platte von der Dicke e + e'; er hält dieses Resultat für richtig. Potier[3]) zeigt aber experimentell, dass es falsch ist.

Auch Dufet[4]) hat neuerdings die Sulfate von Nd, Pr und Sa in denselben Richtungen studirt, seine Messungen stimmen recht gut mit denen von Becquerel und zeigen namentlich, dass wirklich die Wellenlängen wesentlich

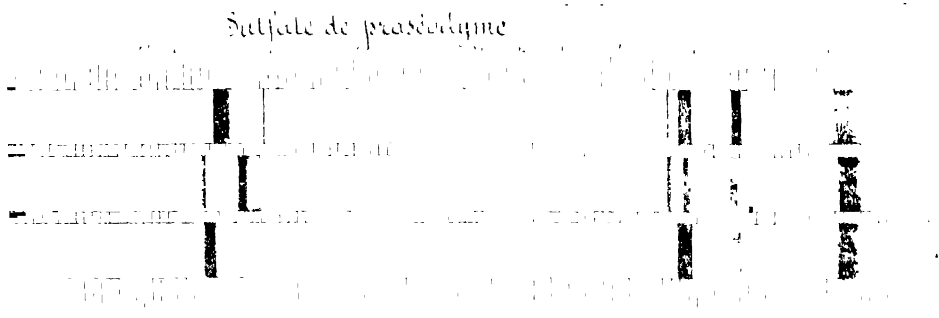


Fig. 26.

unveränderlich sind, nur die Intensitäten variiren. Ich gebe in Fig. 26 die drei Spectren von Pr-Sulfat nach Dufets Zeichnung.

101. Bisher sind nur Untersuchungen im sichtbaren Gebiet erwähnt; es liegen aber auch einige wenige im Ultraroth und Ultraviolett vor. Merrit[5]) hat zuerst für Kalkspath, Quarz, Turmalin Messungen mit dem Bolometer ausgeführt, und giebt die Curven der Durchlässigkeit und die Absorptionscoefficienten für den ordinären und extraordinären Strahl. Nur bei Kalkspath zeigen sich wesentliche Unterschiede, indem im ordentlichen Strahl bei λ 2.44 μ und λ 2.74 μ scharfe Absorptionsstreifen auftreten, die im ausserordentlichen Strahl ganz fehlen. Bei Quarz sind die Unterschiede sehr gering; der ordentliche Strahl besitzt bei 2.9 μ einen schwachen Streifen, der im ausserordentlichen Strahl schwächer ist oder ganz fehlt. Auch bei Turmalin sind nur geringe Differenzen beobachtet; von Interesse ist aber, dass bis λ 2.30 μ der

1) Siehe dazu P. Drude, Wiedem. Ann. **40.** p. 665—680 (1890).

2) E. Carvallo, Absorption cristalline et choix entre les diverses theories de la lumière. C. R. **114.** p. 661—664 (1892).

3) A. Potier, Sur l'absorption de la tourmaline. C. R. **114.** p. 874 (1892).

4) H. Dufet, Étude cristallographique et optique des sulfates de néodyme, de praséodyme et de samarium à 8 H_2O. Bull. soc. franç. de minér. **24.** p. 373—403 (1901).

5) E. Merritt, Ueber den Dichroismus von Kalkspath, Quarz und Turmalin für ultrarothe Strahlen. Wiedem. Ann. **55.** p. 49—64 (1895).

ordinäre Strahl stärker absorbirt wird, von da bis λ 3.48 μ der extraordinäre, dann wieder der ordinäre. In dem mittleren Stück gilt also die Babinetsche Regel nicht.

Weitere Messungen im Ultraroth an zahlreichen Krystallen führt Königsberger[1]) aus; er giebt indessen nur die Durchlässigkeit an. Bei Muskovitglimmer sollen sich die Curven viermal schneiden. Sehr characteristische Curven und Unterschiede zeigen sich bei Beryll. Königsberger macht auch die ersten Versuche im Ultraviolett auf photographischem Wege. Erheblich vollkommenere Resultate erzielt aber hier Agafanoff,[2]) der nahe an 100 Substanzen untersucht und vielfach Dichroismus oder Polychroismus constatiren kann.

H) Farbe von Salzen und Atomgewicht.

102. Die Vermuthung, die Farbe eines Körpers hänge in irgend einer Weise von seiner Dichte oder seinem Atom- oder Moleculargewicht ab, ist von verschiedenen Seiten ausgesprochen worden. Es sind dafür die verschiedensten Theorieen abgeleitet worden, die aber wohl alle sehr wenig positiven Werth haben. Schon der Begriff „Farbe“ ist viel zu unbestimmt, als dass man etwas damit anfangen könnte, da gleicher Farbe ganz verschiedene Absorptionsspectra angehören können; ferner sind die Schätzungen der Farbe äusserst vage: was der eine als röthlich bezeichnet, nennt ein anderer orange oder gar gelb, und noch unbestimmter sind die Bezeichnungen an der Grenze von Grün und Blau. Endlich kommt noch hinzu, dass derselbe Körpers bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Farbe hat, ein Vergleich etwa bei Zimmertemperatur somit ganz willkürlich ist. Trotzdem will ich die vorliegenden Angaben hier zusammenstellen.

Von älteren Arbeiten nenne ich nur Delaval[3]), der auf Grund der Newtonschen Anschauungsweise der Farben als Farben dünner Blättchen schliesst, die Farbe der Körper müsse mit ihrer Dichte zusammenhängen, je dichter der Körper sei, desto mehr müsse die Farbe nach Blau rücken. Er färbt nun Gläser mit Metallen, findet Gold gebe rothes Glas, Blei orangefarbiges, Silber gelbes, Kupfer grünes, Eisen blaues; das sei also in bester Uebereinstimmung mit seiner Annahme. Auch die Lösungen derselben Metalle zeigten vielfach diese Farben, doch sei da die Uebereinstimmung nicht so gut. Dass alle diese Versuche gar nichts beweisen, wissen wir heute; wir können ja durch dasselbe Metall, welches meist gar nicht als Metall im Glase vorhanden ist, verschiedene Färbungen erzielen.

1) J. Königsberger, Ueber die Absorption von ultravioletten Strahlen in doppeltbrechenden Krystallen. Inaug.-Dissert. Berlin 1897, bei Teubner, 32 pp. Auch Wiedem. Ann. **61**. p. 687—704 (1897).

2) V. Agafanoff, Absorption des rayons ultra-violets par les cristaux et polychroisme dans la partie ultra-violettte du spectre. Arch. sc. phys. et nat. (4) **2**. p. 349—364 (1896).

3) E. Delaval, Experiments and observations on the agreement between the specific gravities of the several metals, and their colours when united to glass, as well as those of their other preparations. Phil. Trans. **55**. p. 10—38 (1765).

Eingehender scheint sich zuerst Ackroyd[1]) mit der Frage für Salze beschäftigt zu haben. Bei seinen Versuchen über den Einfluss der Temperatur (siehe § 70) auf die Farbe war er zur Aufstellung seiner „metachromatischen Scala" gelangt, nach welcher bei steigender Temperatur die Farbe sich von weiss durch Violett, Indigo, Blau, Grün, Gelb, Orange, Roth, Braun, Schwarz ändern soll. Dann findet er ein ähnliches Gesetz für verschiedene Salze; er sagt: „In a series of anhydrous binary compounds of the same two elements, those which have the highest amount of the basylous element have the most refrangible colours." Er führt eine ganze Menge von Beispielen an, von welchen ich nur ein paar hier nennen will: JnO_2 ist schwarz, Jn_2O_3 gelb, Jn_4O_5 grün, Jn_7O_5 weiss. MnO_2 schwarz, Mn_3O_4 braun, Mn_2O_3 roth, MnO grün. Ni_2O_3 ist schwarz, NiO grün. Au_2O_3 braun, Au_2O grün. HgJ_2 roth, Hg_2J_3 gelb, Hg_2J_2 grün.

Ziemlich dieselben Ansichten äussert gleichzeitig Petrie[2]), nur will er Weiss zwischen Blau und Gelb setzen; er führt 40 Paare von Salzen auf, bei deren 35 sich die Regel bestätige.

103. Eine erhebliche Erweiterung bringt Carnelley[3]). In jeder Reihe von Verbindungen $A_x R_y$, $B_x R_y$, $C_x R_y$ . . ., wo R irgend ein Element oder Gruppe von Elementen und A, B, C . . Elemente derselben Mendelejeffschen Untergruppe sind, folgt mit wachsendem Atomgewicht von A, B, C, die Farbe ganz oder theilweise der Ackroydschen Scala. Es folgt eine lange Liste von Beispielen, deren einige ich wieder anführen will:

R	RCl	RBr	RJ	R_2S	R_2Se	RF	R_2O	R_2SO_4	R_2SeO_4	R_1TeO_4
Na	weiss	weiss	weiss	fleischfarb.	roth	weiss	grau	weiss	weiss	weiss
Cu	weiss	grau	gelb	schwarz	—	roth	roth	—	—	—
Ag	weiss	gelbl.	hellgelb	schwarz	schwarz	braun	braun	weiss	weiss	dunkelgelb
Au	weiss	gelbl.	goldgelb	schwarz	—	—	viol.-braun	—	—	—

R	RCl_2	RBr_2	RJ_2	RS	RSe	RTe	RO	R_3N_2	$RCrO_4$	$R_3(AsO_4)_2$	$R_3(SbS_4)_2$
Ng	weiss	weiss	weiss	weiss	—	—	weiss	grüngelb	gelb	weiss	weiss
Zn	weiss	weiss	weiss	weiss	gelb	grau	weiss / gelb	gelb	gelb	weiss	orange
Cd	weiss	weiss	weiss	gelb	—	—	braun	—	orange	—	hellorange
Hg	weiss	weiss / gelb	gelb / roth	roth / schwarz	grau	—	orange	dunkelbraun	roth	gelb	orange

R	HgR	TlR	CuR	AuR_3	FeR_2	FeR_6	MnR_2	CoO_2	NiR_3	PdR_2	PtR_2	P
Cl	weiss	weiss	gelblich	röthlich	weiss	roth	hellrosa	blau	gelb	roth	roth	or
Br	weiss	hellgelb	schwarz	schwarz	gelb	dunkelr.	hellroth	grün	goldgelb	—	braun	br
J	grüng.	schwarz	—	grün	grau	—	—	schwarz	schwarz	schwarz	schwarz	brau

2) W. Ackroyd, Metachromatism, or colour change. Chem. News. **34** p. 75—77 (1876). Siehe auch Phil. Mag. (5) **2**. p. 423—430 (1876).

3) W. M. Flinders Petrie, Metachromatism and allied changes. Nat. **13**. p. 347—348 (1876). Siehe auch Nat. **13**. p. 385, 426 (1876).

4) Th. Carnelley, On the colour of chemical compounds chiefly as a function of the atomic weight of their constituent elements. Phil. Mag. (5) **18**. p. 130—140 (1884).

Carnelley führt 426 Fälle an, unter denen nur 14 sich seiner Regel nicht fügen. Er meint, die Erscheinung beruhe darauf, dass mit höherem Atomgewicht die Schwingungen langsamer werden; aber man müsse annehmen, dass wenn eine Farbe absorbirt wird, immer alle kürzeren Wellenlängen mit absorbirt werden; denn sonst müsste, wenn die Absorption bis Roth vorgerückt ist, der Körper grün erscheinen statt braun. Carnelley ist somit zu der Annahme gezwungen, es handle sich in allen Fällen um eine immer mehr nach Roth rückende Endabsorption, welche die Farbe bedingt; das ist aber durchaus nicht der Fall, auch nicht bei allen von ihm angeführten Beispielen.

Später führen Carnelley und Alexander[1]) einige weitere Gesetze an, die wohl ebenso wenig richtig sind: bei allen Nitrophenaten rückt die Farbe mit wachsendem Atomgewicht des Metalls nach Roth. Wenn ein Salz mit und ohne Krystallwasser existirt, so rückt die Farbe nach Roth, wenn die Menge des Krystallwassers abnimmt.

Während in der vorhin erwähnten Abhandlung Ackroyd die Farbe von der relativen Menge des positiven und negativen Bestandtheils abhängig machen wollte, sagt er in einer späteren[2]), die Farbe hänge vom Molecularvolumen ab; aus diesem Grunde wirke auch Temperaturänderung auf die Farbe. Mit zunehmendem Molecularvolumen soll die Farbe nach Roth rücken; bei dem absoluten Nullpunkt seien alle Körper weiss, mit steigender Temperatur erreichten sie eine bestimmte Farbe desto eher, je grösser ihr Moleculargewicht sei u. s. w. Er führt wieder Beispiele an; wo Abweichungen vorhanden sind, kenne man nicht die Constitution.

Auch Kastle[3]) findet gesetzmässige Aenderung der Farbe der Haloidverbindungen mit farblosen Elementen: Fast alle Verbindungen mit F seien farblos; die meisten Verbindungen mit Cl farblos, wenige gelb; die meisten mit Br farblos, viele gelb, einige roth, eine ganze Anzahl Perbromide roth; die Mehrzahl der J-Verbindungen sei farblos, viele gelb und dann dunkler als die entsprechenden Br-Verbindungen, manche roth, ebenso viele Perjodide von der weinrothen Farbe der Jodlösungen. Eine lange Liste bestätigt dies. Die Erklärung aber, die Kastle giebt, ist eine ganz abweichende: er meint, die Farbe rühre in allen Fällen von dem Haloid selbst her; in jedem der gefärbten Salze sei eine gewisse Dissociation vorhanden; je stärker dieselbe, desto dunkler die Farbe. Diese Annahme werde bestätigt durch die Beobachtung, dass die Farbe desto schwächer, je stabiler die Verbindung sei, ferner dadurch, dass mit steigender Temperatur die Farbe dunkler werde, gleichzeitig die hypothetische Dissociation wachse.

1) Th. Carnelley and J. Alexander, The colour of some carbon compounds. Chem. News. **57**. p. 217—218 (1888).

2) W. Ackroyd, On the origin of colour. Chem. News. **67**. p. 27, 64—65, 111—112, 147—148 (1893).

3) J. H. Kastle. On the colour compounds of bromine and iodine. Americ. chem. J. **21** p. 398—413 (1899). Siehe auch J. H. Kastle and W. A. Beatty, Americ. chem. J. **21**. p. 392—398 (1899).

Wenn diese Erklärung richtig wäre, müsste man schon annehmen, dass auch in den Haloiden selbst eine solche Dissociation, etwa des Molecels in Atome, die Farbe bedinge, da bekanntlich dieselben bei den tiefsten Temperaturen ganz oder fast weiss sind, mit steigender Temperatur immer dunkler werden. Man gelangte so zum Schluss, die Atome der Haloide seien farbig, die Moleceln farblos.

104. Diese Frage wird in einer Abhandlung von Carey Lea[1]) behandelt, welche die Farbe von Salzlösungen betrifft. Für die Haloide kommt er gerade zu dem entgegengesetzten Schluss, wie wir gleich sehen werden. Lea nimmt eine eigenthümliche Stellung ein: er acceptirt die Annahme von Arrhenius, dass in verdünnten Lösungen jedes Salz in Ionen zerfallen sei; er bestreitet aber den Ostwaldschen Schluss, dass die Farbe dieser Lösungen die der Ionen sei, ebenso wenig aber sei sie die der Moleceln. Gegen die Farbe der Ionen führt er die in dem betreffenden Kapitel erwähnten Thatsachen an, dass z. B. bei vielen Salzen trotz erheblich geänderter Dissociation die Absorption unverändert bleibe, dass oft wasserfreie feste Salze, in welchen electrolytische Dissociation nicht vorhanden sein könne, die Farbe der verdünnten Lösung zeigen, dass verschiedene Salze verschiedene Farbe haben könnten u. s. w. Gegen den Ursprung der Farbe vom Molecel sei beweisend, dass in vielen Fällen beim Verdünnen die Farbe unverändert bleibe; das Molecel aber verschwinde dabei, werde dissociirt. Also bleibe nur übrig, dass die Farbe von dem Atom herrühre, wobei es ganz gleichgültig sei, ob dieses als Ion vorhanden oder nicht. Die Farbe des Atoms habe nichts zu thun mit der Farbe des Molecels; so sei z. B. das Br-Atom farblos, während das Br-Molecel kräftig gefärbt ist.

Lea will nun die Farbe der Atome feststellen und untersuchen, ob sich Gesetzmässigkeiten zeigen. Dazu stellt er folgende Regeln auf: 1. Ist die verdünnte Lösung eines Electrolyten farblos, so ist sowohl das Atom des Anion als des Kation farblos, z. B. bei LiBr. Auf diese Weise findet er, dass alle Haloidatome farblos sind. 2. Ist die Lösung farbig, so ist zuerst zu untersuchen, was das Anion ist; ist dies ein einzelnes Atom, so rührt die Farbe vom Kation her, denn es sei ein bemerkenswerthes Gesetz, dass alle elementaren Anionen farblos sind. Daher rühre bei allen Oxyden, Fluoriden, Chloriden u. s. w. die Farbe ausschliesslich vom Kation her. 3. Wenn das Anion zusammengesetzt sei, so gelte sehr oft dasselbe, z. B. bei allen Sulfaten, Nitraten, Phosphaten, Carbonaten. In anderen Fällen freilich ist das Anion selbst gefärbt.

Indem er in dieser Weise die Salze untersucht, kommt er zu dem Resultat, dass sich die Elemente in drei Gruppen theilen lassen, solche mit immer farblosen Atomen, solche mit immer farbigen Atomen, und drittens solche, bei

1) M. Carey Lea, On the colour relations of atoms, ions and molecules. Americ. J. **49** p. 357—374 (1895); siehe auch Zs. f. anorgan. Chem. **9**. p. 312—328 (1895), **12**. p. 340—352. (1896).

ınen je nach der Werthigkeit, mit welcher das Element auftritt, das Atom rblos oder farbig ist. Wenn man die Elemente nach dem Atomgewicht ·dnet, so findet sich, dass Reihen von farblosen mit Reihen farbiger wechseln; e sind getrennt durch die variablen Elemente. Die Atomgewichte 1 bis 47 ıtsprechen farblosen, 52 bis 59 farbigen, 65 bis 90 farblosen, 103 bis 106 rbigen, 112 bis 139 farblosen, 145 bis 169 farbigen, 192 bis 196 farblosen. ann folgt abwechselnd ein gefärbtes und ein ungefärbtes Atom. Hg sei rblos, Tl farbig, Pb farblos, Bi farbig, Th farblos, U farbig. Die variablen ebergangselemente seien: Ti, V, Cu, Nb, Mo, Ag, Ce, Ta, W, Tl, Bi.

Im Anschluss an diese Abhandlung bemerkt Thomsen[1]), dass er eine nordnung der Elemente in ein natürliches System gegeben habe, in zwei eine und drei grössere Reihen; nur die mittleren Glieder der drei grösseren eihen hätten farbige Ionen.

Auch Bayley[2]) glaubt für die Salze von Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr Beehungen zwischen Farbe und Atomgewicht zu finden.

Damit habe ich alle mir bekannt gewordenen Hypothesen über den Zummenhang zwischen Farbe und Atomgewicht zusammen gestellt. Wie schon ›sagt, glaube ich nicht, dass irgend eine derselben einer strengeren Prüfung ›genüber Stand hält; jedenfalls ist es unschwer, Widersprüche zwischen den ›rschiedenen Hypothesen, und bei jeder einzelnen solche mit der Erfahrung ı finden. Mit der Hypothese von Lea im Speciellen ist auch sehr wenig ›wonnen, da wir es im Allgemeinen nicht mit Atomen, sondern mit Moleceln zu un haben, z. B. bei festen Körpern, bei Lösungen von Nichtelectrolyten und ›i concentrirten Lösungen von Electrolyten. Sie würde also nur gelten für ›rdünnte Lösungen von Electrolyten, sie leistet somit nichts anderes, als dass › an Stelle des Ion das Atom nennt als Erzeuger der Farbe. Wenn aber ıchgewiesen ist, dass die Ionen nicht im Stande sind, die Farbenerscheinungen ›rdünnter Lösungen zu erklären, so ist damit auch die Leasche Theorie ›richtet.

1) Jul. Thomsen, Ueber die Farbe der Ionen als Funktion der Atomgewichte. Zs. f. organ. Chem. **10**. p. 155 (1885). Siehe ibid. **9**. p. 190—193 (1895).

2) Th. Bayley, J. chem. Soc. **37**. p. 828—836 (1880).

KAPITEL III.

BEZIEHUNGEN ZWISCHEN ABSORPTION UND KONSTITUTION ORGANISCHER KÖRPER.

Von Professor **Walter Noel Hartley** in Dublin.

ERSTER ABSCHNITT.

Einleitung.

105. Die erste Erkenntniss eines Zusammenhanges zwischen Absorption und Constitution bei den organischen Substanzen verdanken wir Stokes. Nachdem er im Jahre 1852 [1]) entdeckt hatte, dass der Quarz im Ultraviolett weniger absorbire, als Glas, und darauf 1853 [2]) gefunden hatte, dass mit Linsen und Prismen aus Quarz vom electrischen Lichte ein Spectrum entworfen werden kann, welches sechs bis acht Mal so lang ist, als das sichtbare Spectrum, untersuchte er theils die Emissionsspectra von Metallen, theils die diactinischen Eigenschaften fester und flüssiger Körper. Er [3]) brachte sie dazu in den Gang von Strahlen, welche von Funken zwischen Metallelectroden ausgingen und schliesslich, um sichtbar zu werden, auf einen fluorescirenden Schirm fielen, meist eine Gypsplatte befeuchtet mit einer Mischung von Uranphosphat, freier Phosphorsäure und phosphorsaurem Natron. So wurden die Substanzen in wässriger und alcoholischer Lösung untersucht, und die characteristischen Theile des Spectrums auf Papier verzeichnet mit einer Vorrichtung, die Stokes zu diesem Zwecke ersonnen hatte.

Er fand, dass die Absorption durch Alcaloide und Glucoside im Ultraviolett sehr intensiv und characteristisch sei; als Lösungsmittel nahm er Wasser, Schwefelsäure, Salzsäure und Ammoniak, welche alle für sich als genügend durchsichtig erkannt waren. Die Wirkung von Säuren und Alcalien diente zur Unterscheidung der Glucoside von den Alcaloiden; wenn eine neutrale Lösung der ersteren alcalisch gemacht wurde, so begann die Absorption früher, d. h. bei längeren Wellenlängen, wenn sauer, so erst bei kürzeren. Bei Chinin und anderen untersuchten organischen Basen wurde — mit einer Ausnahme — die Absorption entweder gar nicht geändert oder in entgegengesetzter Weise, wie bei den Glucosiden. Absorptionsbanden erschienen bei

1) G. G. Stokes, On the change of refrangibility of light (and the exhibition thereby of the chemical rays). Phil. Trans. 1852, II. p. 463—562; 1853, III. p. 385—396; Proc. Roy. Instit. 1851—1854. p. 259—264.

2) G. G. Stokes, On the long spectrum of electric light. Phil. Trans. **152**, II. p. 599—619 (1862).

3) G. G. Stokes, On the application of the optical properties of bodies to the detection and discrimination of organic substances. J. chem. Soc. **17**. p. 304—318 (1864).

einigen neutralen Substanzen, z. B. dem Cumarin, oder dem Kohlenwasserstoff Naphtalin.

106. Die erste umfassendere Abhandlung über Absorptionsspectra, aber beschränkt auf den sichtbaren Theil, veröffentlichte 1859 Gladstone[1]). Durch Benutzung keilförmiger Gefässe für die Lösung der Metallsalze war er im Stande, mit einem Blick die verschiedenen Absorptionsbanden zu erkennen, welche characteristisch für verschiedene Quantitäten der gelösten Substanz oder auch für verschieden dicke Schichten der Lösung sind, und er überzeugte sich, dass die Bänder die Form von Curven annehmen, welche für die verschiedenen Salze characteristisch sind.

107. Im Jahre 1862 theilten Stokes[2]) und W. A. Miller[3]) der Royal Society die Resultate ihrer gleichzeitig aber unabhängig von einander gemachten Untersuchungen über die Durchlässigkeit verschiedener Substanzen für Strahlen grosser Brechbarkeit mit. Schon früher, 1843, hatte E. Becquerel ähnliche Untersuchungen beschrieben, aber er hatte Apparate aus Glas statt aus Quarz benutzt. Miller verwandte statt des fluorescirenden Schirms die photographische Platte. Die allgemeinen Resultate, welche gewonnen wurden, sind folgende: Farblose Körper, welche für das Sichtbare gleich durchlässig sind, können für das Ultraviolett sehr verschieden sein. Diactinische feste Körper, d. h. solche, welche die chemisch wirksamen Strahlen durchlassen, behalten diese Fähigkeit auch im flüssigen und dampfförmigen Zustand. Farblose Körper, welche im Ultraviolett erhebliche Absorption ausüben, behalten ihr Absorptionsvermögen mehr oder weniger auch im flüssigen und gasförmigen Zustand. Bei diesen Beobachtungen waren die festen Körper nicht von gleicher Dicke, die Lösungen gesättigt, also auch nicht streng mit einander vergleichbar.

Miller untersuchte manche organische Substanzen, ohne aber eine Beziehung zwischen Constitution und Absorptionsspectrum zu finden.[4])

Soret[5]) erfand 1874 das fluorescirende Ocular[6]) zur Untersuchung im Ultraviolett und suchte nach den durchlässigsten Medien für die brechbarsten Strahlen. Der seltene farblose Flussspath erwies sich am besten, mit ihm wurden Quarzlinsen achromatisirt; Kalkspath absorbirte die brechbarsten Strahlen. Es war

1) J. H. Gladstone, On the use of the prism in qualitative analysis. J. chem. Soc. **10**. p. 79—92 (1858).

2) G. G. Stokes, On the long spectrum of electric light. Phil. Trans. **152**, II. p. 599—619 (1862).

3) W. A. Miller, On the photographic transparency of various bodies.... Phil. Trans. **152**, II. p. 861—887 (1862); auch J. chem. Soc. **17**. p. 59—88 (1864).

4) Miller sagt: „The most interesting fact, however disclosed by these various experiments is the persistence of either the diactinic or the absorbent property in the compound whatever be its physical state — a circumstance which proves that the property under examination is intimately connected with the atomic or molecular nature of the body, and not merely with its state of aggregation.“ J. chem. soc. **17**. p. 75 (1864).

5) J. L. Soret, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 407—411 (1874); Arch. sc. phys. et nat. (2) **57** p. 319—333 (1876), ibid. (2) **60**. p. 298—300 (1877).

6) Siehe Bd. I. p. 647.

chwierig, mit Quarzprismen reine Spectra zu erhalten, da die Doppelbrechung lle Linien verdoppelt. Soret[1]) untersuchte eine grosse Zahl von Flüssigeiten und Lösungen organischer Substanzen, von welchen viele schon unvollommen von Stokes und Miller geprüft waren; er gab Zeichnungen von ıbsorptionscurven, die den Einfluss verschiedener Dicke bei einer Lösung von estimmter Concentration zeigen; er fand, dass unter den unorganischen Salzen ie Chromate und Nitrate Absorptionsstreifen im Ultraviolett geben.

Vierordt[2]) schlug zuerst die Anwendung von Curven zur Darstellung er Absorption in den verschiedenen Spectralregionen vor; als Ordinaten nahm r die Concentrationen, als Abscissen die Fraunhoferschen Linien oder die Vellenlängen.[3])

108. In einer wichtigen und inhaltsreichen Abhandlung zeigte Bunsen[4]) 866, dass die Absorptionsspectra der Di-Salze fest und in Lösung sich sehr hnlich sind, dass aber schon mit den gewöhnlichen Steinheilschen Spectrocopen mit einem Prisma kleine messbare Unterschiede sichtbar werden; mit inem grösseren Instrument, welches ein Prisma von 60° und vier von 45° nthielt und ein Fernrohr mit zwanzigfacher Vergrösserung, liessen sich deuticlie Unterschiede feststellen. Die Breite der Bänder ändert sich mit der)icke der Schicht und mit der Concentration; Lösungen des Chlorids, Sulfats nd Acetats, welche die gleiche Menge Di enthielten, gaben verschiedene ;pectra, indem die Bänder bei D, E und F nach dem rothen Ende des Specrums verschoben waren um Beträge, die proportional der Zunahme des Moleulargewichtes der Salze waren. Bunsen sagt: „Man sieht, dass sämmtliche ;treifengruppen bei den untersuchten Salzen in der Ordnung der wachsenden ıtomgewichte nach dem rothen Ende des Spectrums hin verschoben werden.)iese in den Spectren verschiedener Di-Verbindungen auftretenden Unterchiede sind bei einer noch völlig mangelnden Theorie der Lichtabsorption in ıuslöschenden Medien auf andere Erscheinungen für jetzt nicht zurückführbar. ;ie erinnern an die kleinen allmählichen Veränderungen der Tonhöhe, welche ›in schwingender elastischer Stab zeigt, wenn er mit Gewichten beschwert vird, oder an die Tonveränderungen, welche eine Zungenpfeife durch Verängerung ihrer Röhre erleidet."

109. Melde[5]) untersuchte den möglichen Einfluss einer farbigen Sub;tanz auf das Spectrum einer anderen, wenn ihre Lösungen gemischt werden,)hne dass dabei eine chemische Wirkung eintritt; ferner beschäftigte er sich

1) J. L. Soret, Recherches sur l'absorption des rayons ultra-violets par diverses sub;tances. Arch. sc. phys. et nat. (2) **61**. p. 322—359 (1878); ibid. (2) **63**. p. 89—112 (1878).

2) K. Vierordt, Die graphische Darstellung der Absorptionsspectren. Pogg. Ann. **151**. p. 119—124 (1874).

3) Vergl. § 7 und 15.

4) R. Bunsen, Ueber die Erscheinungen beim Absorptionsspectrum des Didyms. Pogg. Ann. **128**. p. 100—108 (1866).

5) F. Melde, Ueber Absorption des Lichts durch Gemische von farbigen Flüssigkeiten. Pogg. Ann. **124**. p. 91—93, 264—285 (1865).

mit dem Einfluss der Temperatur auf die Absorptionsbanden. Es zeigten sich Aenderungen der Lage und der Intensität der Banden, welche physikalischer Natur zu sein schienen. Burger[1]) meint indessen, dass sie zum Theil auf chemischen Wirkungen beruhen.[2]) Die Regel von Kundt, ihre Prüfung und nur theilweise Gültigkeit ist bereits ausführlich besprochen.[3])

110. Zwischen den Jahren 1875 und 1878 erschienen zahlreiche Untersuchungen über die Constitution der Absorptionsspectra, über die verschiedenen Spectra, die man von einem und demselben Körper erhalten kann[4]), über die Veränderlichkeit des Spectrums desselben Farbstoffes in verschiedenen Lösungsmitteln.[5]) So untersuchte Vogel[6]) Farbstoffe von Alizarin und Anilingrün, nachdem Moser[7]) die Frage aufgeworfen hatte: Ist das Spectrum einer Verbindung gleich der Summe der Spectren ihrer Elemente? Oder aber hat jede chemische Verbindung ihr eigenes sie characterisirendes Spectrum?

Landauer[8]) prüfte Lösungen von Safranin sowohl bei Erwärmung als bei Zufügung wachsender Mengen von Schwefelsäure. Es ist aber eine bekannte Thatsache, dass das Spectrum derselben Substanz die Banden nicht immer in derselben Lage zeigt; nach Kundts Regel tritt die Verbreiterung der Banden oder ihre Verschiebung nach dem rothen Ende in Folge der grösseren Dispersion des Lösungsmittels ein, und in manchen Fällen bewährt sich diese Regel. Uranylnitrat zeigt z. B. ein dunkles scharf begrenztes Band in Aether, ein verbreitertes, unschärferes und schwächeres in Glycerin; Alcohol und Wasser geben ähnliche Veränderungen, die aber dem Grade nach zwischen jenen Extremen liegen. Es sind aber auch zahlreiche Fälle bekannt, wo bei Aenderung des Lösungsmittels die Verschiebung nicht nach Roth hin, sondern nach Violett erfolgt.

Es kann nicht zweifelhaft sein, dass solche Veränderungen theilweise physicalischer, theilweise chemischer Natur sind, dass die Substanzen sich in verschiedenen Lösungsmitteln in verschiedenem molecularen Zustand befinden, und dass in einigen Fällen eine chemische Einwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem eintritt. Die braunen Lösungen von Jod in Wasser, Alcohol und

1) H. Burger, Spectroscopische Untersuchungen über die Constitution von Lösungen. Ber. Chem. Ges. **11**, p. 1876—1878 (1878).

2) Siehe Kap. II, § 66—69.

3) Siehe Kap. II, § 54ff.

4) H. W. Vogel, Ueber die Verschiedenheit der Absorptionsspectra eines und desselben Stoffes. Ber. chem. Ges. **11**. p. 913—920, 1363—1371 (1878).

5) F. v. Lepel, Ueber die Aenderung der Absorptionsspectra einiger Farbstoffe in verschiedenen Lösungsmitteln. Ber. chem. Ges. **11**. p. 1146—1151 (1878).

6) H. W. Vogel, Zur Kenntniss der Alizarinfarbstoffe und grünen Anilinfarben. Ber. chem. Ges. **11**. p. 1371—1374 (1878).

7) J. Moser, die Spectren der chemischen Verbindungen. Pogg. Ann. **160**. p. 177—199. (1877); Bemerkung zur Abhandlung des Hrn. H. W. Vogel: Ueber die Verschiedenheit der Absorptionsspectra eines und desselben Stoffes. Ber. chem. Ges. **11**. p. 1416—1417 (1878).

8) J. Landauer, Zur Kenntniss der Absorptionsspectra. Ber. chem. Ges. **11**. p. 1772—1775 (1878).

Kaliumjodidlösung enthalten wahrscheinlich das Jod in anderem molecularen Zustande, als die Lösungen in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff, Chloroform, da hier die Farbe je nach der Concentration zwischen Violett und Schwarz liegt. In diesem Zustand ist das Molecel J_2, wie Sakurai[1]) zeigte und auch Loeb[2]) fand; in den rothen Lösungen dagegen ist das Molecel wahrscheinlich J_4. Da Jod in Kaliumjodid eine Verbindung mit ihm eingeht, Kaliumtrijodid (KJ_3) bildet, welches Salz zwar sehr löslich ist, aber doch leicht in grossen Krystallen mit dem Metallglanz des Jods erhalten werden kann, scheint es sicher, dass das Spectrum dieser Lösung dem gebildeten Salze und nicht dem Jod angehört; elementares Jod ist ausserdem nur sehr wenig löslich in Wasser.[3]) Auch G. Krüss und Thiele[4]) haben „Molecularcomplexe verschiedener Grösse als Ursache der verschiedenen Farben der Jodlösungen" angenommen.[5])

Vogel hat gezeigt, dass Naphtalinroth ganz verschiedene Spectra zeigt, je nachdem es in Alcohol, Wasser, Lack gelöst, oder Papier damit gefärbt ist. Vogels Schlüsse werden folgendermaassen zusammengestellt: 1. Derselbe Körper zeigt im festen, flüssigen oder gelösten und im gasförmigen Zustand wesentlich verschiedene Spectra. Characteristische Absorptionsbänder für den einen Aggregatzustand erscheinen bei einem andern entweder gar nicht, oder wesentlich verändert nach Lage, Intensität und Aussehen. Dasselbe Absorptionsspectrum im flüssigen und im festen Zustand zeigen Chlorophyll und Kupfersulfat. 2. Die Spectra derselben Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln sind manchmal identisch, in anderen Fällen unterschieden durch die Breite der Bänder, in wieder anderen durch eine vollständige Veränderung ihres Characters, so dass sie sich in keiner Weise entsprechen. 3. Kundts Regel gilt nicht in allen Fällen. Dies ist ein Beweis, dass moleculare Aenderungen eingetreten sind und, wie Schuster[6]) bemerkt, hat die chemische Affinität zu jedem besonderen Lösungsmittel ebenso viel Antheil an der Grösse der Verschiebung, wie das Moleculargewicht oder die Dispersion oder das Brechungsvermögen.

111. Stokes untersuchte Purpurin, welches durch Schunck[7]) aus Krapp dargestellt war. Er sagt, die Lösung in Aether zeige zwei schmale Absorp-

1) Joji Sakurai, Modification of Beckmann's boiling point method of determining molecular weights of substances in solution. J. chem. soc. **61**. p. 989—1002 (1892).

2) W. Loeb, Zs. physikal. Chem. **2**. p. 608—612 (1888).

3) Siehe dazu G. S. Johnson, On certain polyiodides. J. chem. Soc. **33**. p. 183—192 (1878).

4) G. Krüss und E. Thiele, Ueber den Lösungszustand des Jod und die wahrscheinliche Ursache der Farbenunterschiede seiner Lösungen. Zs. f. anorgan. Chem. **7**. p. 52—81 (1894)

5) Siehe dazu Kap. IV A.

6) A. Schuster, The teachings of modern spectroscopy. Proc. Roy. Instit. 1881. p. 1—14.

7) E. Schunck, On the colouring matter of the madder. Stokes' optical examination: J. chem. soc. **12**. p. 198 - 221 (1860).

tionsbänder, zwischen E und b und auf F, aber sie erschienen zusammen geflossen in der alcoholischen und in der wässrigen Lösung. Vogel konnte sie nicht finden, und es ist zweifellos, dass sie ausserordentlich unbestimmt und schwach sind, jedenfalls nicht so aussehen, wie sie abgebildet sind; wahrscheinlich gehören sie zu einer anderen Substanz als Purpurin. Landauer unternahm seine Untersuchung mit der Absicht, zu entscheiden, ob jede chemische Verbindung ihr eigenes Absorptionsspectrum hat, da Safranin und seine Salze die merkwürdige Eigenschaft besitzen, ihre Farbe zu ändern, wenn verschiedene Mengen concentrirter Säure zu der rothen Lösung gefügt werden.[1]) Es zeigte sich, dass jede der entstehenden Lösungen ihr eigenes Spectrum besitzt. Mit Schwefelsäure erhält man eine grüne Lösung, welche Violett, Blau und Roth auslöscht; die blaugrüne Lösung verhielt sich ähnlich, nur wurde ein Theil des Roth nicht absorbirt. Die blaue Lösung absorbirte nur die gelben Strahlen, und je mehr bei Zufügung von Wasser sich die Farbe nach Violett und Roth änderte, desto mehr rückte die Absorption nach Grün. Mit der Verschiebung des Bandes von Roth durch Gelb nach Grün und Blau ist die Verschiebung eines zweiten Bandes verbunden, welches von seiner ursprünglichen Lage etwa zwischen F und G nach dem brechbareren Theile und schliesslich jedenfalls ins Ultraviolett rückt. Diese Aenderungen wurden erklärt durch die Bildung verschiedener Hydrate in der Lösung, und es ist möglich, dass die Wirkung bis zu einer vollständigen Dehydratation geführt werden kann. Die Zufügung von Wasser bewirkt in der That die entgegengesetzte Wirkung. Aehnliche Farben entstehen beim Eindampfen der Lösungen dieser Salze, namentlich des Sulfats; es werden drei Hydrate gebildet, vielleicht zwei Hydrate und das Anhydrid.

Manche Farbstoffe bilden saure Salze, welche bei Zusatz von Wasser zersetzt werden; z. B. Fuchsin, das salzsaure Rosanilin, verbindet sich mit einem zweiten Molecel Salzsäure zu einem gelben Salz. Wenn dessen Lösung in Wasser geschüttet wird, entsteht das einsäurige Salz mit der characteristischen rothen Farbe. Ob daher die Farbenänderung eines sauren Safraninsalzes von Grün zu Roth bei der Verdünnung durch die Bildung eines anders gebauten Hydrates bedingt sein mag oder nicht, sicher ist sie die Folge einer chemischen Wirkung.

ZWEITER ABSCHNITT.

Absorption in Ultraviolett.

112. Im Jahre 1872 kam Hartley in den Besitz des von Miller benutzten Apparates, verbesserte ihn und setzte die früheren Untersuchungen fort. Clerk Maxwell hatte für Miller die günstigste Brennweite der Quarzlinsen berechnet, um ein möglichst ebenes Feld zu erhalten; seine Rechnung

1) A. W. Hofmann und A. Geyger, Ber. chem. Ges. 5. p. 531 (1872).

ergab dafür eine Länge von mehr als drei Fuss. Bei Millers Photographien lag die Platte immer senkrecht zur Axe der einfachen Linse; aber Stokes hatte gezeigt, dass die Bildebene für die verschiedenen Strahlen auf einer Curve oder nahezu einer Graden liegen, welche sehr schräg gegen die Axe der Linse geneigt ist[1]. Millers Photographien zeigten deutlich, dass auf jeder Platte nur wenige Strahlen richtig im Focus waren; um durchweg scharfe Spectra zu erhalten, war es nöthig, die Platte zu neigen, so dass der Theil, wo die rothen Strahlen hinfielen, weiter entfernt war. Hartley fand weiter, dass zwei Linsen von viel kleinerer Brennweite, 10 bis 12 Zoll, vollkommene Schärfe gaben, und dass, was noch wichtiger war, einfache Linsen besser seien, als mit Fluorit oder Kalkspath achromatisirte. Der Plattenhalter wurde nun unter etwa 21° gegen die Axe befestigt, und es ergaben sich Spectra, welche von der gelben Na-Linie bis zur äussersten ultravioletten Linie des Cd-Funkens gleichzeitig scharf auf der ebenen Platte erschienen. Das Prisma bestand aus Quarz, nach Cornus Angabe aus einer links- und rechtsdrehenden Hälfte. Das erste Instrument wurde 1878 gebaut, 1881 veröffentlicht, und hat für viele andere als Modell gedient.

Bei einem anderen kleinen und namentlich für die Untersuchung der Absorption sehr geeigneten Instrument[2] sind drei Prismen vorhanden: eines von 60° bestehend aus einem Krystall, welcher entgegengesetzt dreht wie zwei Halbprismen von 30°, die an den Linsen des Collimators und der Camera befestigt sind. Die Linsen haben 12 Zoll Brennweite. Die Cassette lässt sich mittelst Trieb und Zahnstange vertical verschieben, so dass 15 Spectra unter einander photographirt werden können auf einer Platte, welche 5 Zoll breit, 4 hoch ist. Da für die vorhandene Brechung Collimator und Camera nahezu einen rechten Winkel bilden müssen, und die Neigung der Platte gegen die Axe etwa ebenso gross ist, wie bei einem Prisma, so liegt bei diesen Linsen mit kurzer Brennweite die Spaltplatte dicht neben der Cassette; das erleichtert erheblich die Handhabung des Funkens, der Absorptionsgefässe und der Platte.

Wenn man von der Annahme ausgeht, dass die physicalischen Eigenschaften der organischen Substanzen von ihrer molecularen Constitution abhängen, so scheint es nöthig, zahlreiche Substanzen zu untersuchen, wobei man mit solchen beginnt, welche relativ einfache und der Theorie nach ähnliche Structur besitzen, um dann allmählich zu complicirter gebauten überzugehen. Für solche Zwecke schien nur eine photographische Methode brauchbar, besonders wenn zu verschiedener Zeit gemachte Untersuchungen verglichen werden sollten, da nur photographische Aufnahmen absolut verlässlich und zu künftigem Gebrauch aufzubewahren sind.

Der Plan der beabsichtigten Untersuchung war, die Absorptionsspectra

---

1) W. N. Hartley, Description of the instruments and processes employed in photographing ultra-violet spectra (1881). Sc. Proc. Roy Dublin Soc. (3) **3**. p. 93—107 (1883).

2) Dies Instrument befand sich 1882 in der Ausstellung von Erfindungen in London.

molecularer Mengen von Kohlenwasserstoffen, Alcoholen, Säuren und Ester zu photographiren, sei es der Stoffe allein als Dampf oder Flüssigkeit, sei es der Lösungen in neutralen und im Vergleich zu der Substanz nicht absorbirenden Mitteln. Im Jahre 1878 vereinigte sich Huntington mit Hartley zum Zweck dieser Arbeit.[1] Sie benutzten Gelatineplatten, auf welchen das Spectrum von 5896 bis 2000 Å photographirt wurde; Mascarts ultraviolette Linien des Cd dienten zur Orientirung. Die Flüssigkeiten befanden sich in Glasröhren von 25 mm Durchmesser, 20 mm Länge, welche durch Quarzplatten verschlossen wurden, die zur Vermeidung jedes Kitts aufgeschraubt waren. Die Autoren untersuchten die Substanzen in abgewogenen Mengen, welche dem Moleculargewicht, manchmal dem Molecularvolumen entsprachen, und zeichneten Curven nach dem Vorbilde Vierordts.

113. Zwei Resultate ergaben sich bald: 1. die ausserordentliche Empfindlichkeit des ultravioletten Spectrums zur Erkennung von Verunreinigungen auch in Spuren[2]; 2. die Unmöglichkeit, einige normale Alcohole nach den gewöhnlichen Methoden rein darzustellen, und die Nothwendigkeit der grössten Sorgfalt bei der Darstellung dieser Substanzen.

Folgende Messungen, die zu späterer Zeit gemacht wurden, zeigen die Länge des durch verschiedene Proben einiger normaler Alcohole durchgelassenen Spectrums:

	Methylalcohol	Aethylalcohol	Propylalcohol
Schicht von 100 mm	$\frac{1}{\lambda}$	$\frac{1}{\lambda}$	$\frac{1}{\lambda}$
Continuirl. Spectrum bis	403	403	364
Geschwächt von	388	392	369
Schwach durchgelassen bis	417	423	—
Schicht von 50 mm			
Continuirl. Spectrum bis	432	—	370
Geschwächt von	419	—	364
Schwach durchgelassen bis	441	—	382

1) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Researches on the action of organic substances on the ultraviolet rays of the spectrum. Phil. Trans. **170**, I. p. 257—274 (1879).

2) J. L. Soret und A. A. Rilliet [C. R. **90**. p. 137—139 (1890)] zeigten, dass bei Rectification und lange anhaltender Trocknung von Alcoholen oft Oxydation eintritt, durch welche Verunreinigungen hervorgebracht werden, die die Durchlässigkeit verändern. Sie fanden, dass Aethylalcohol nicht merklich weniger diactinisch ist, als Methylalcohol; beide sind so durchlässig wie Wasser. Dasselbe fanden Hartley und Huntington für eine Schicht von 20 mm, aber bei 100 mm treten Unterschiede auf, die mit der Schichtdicke wachsen. — Obgleich es scheinen könnte, als wären die Unterschiede zwischen den Längen des durchgelassenen Spectrums bei Methyl- und Aethyl-Alcohol etwas übertrieben, so ist doch zu bedenken, dass das Spectrum in grosser Länge (etwa 270 mm) photographirt wurde, und dass wahrscheinlich die brechbarsten Strahlen bei ihrem Durchgang durch die Luft geschwächt waren; deren Dicke betrug etwa 2 m, da die Linsen von Collimator und Camera 925 mm Brennweite hatten. Das würde diese Strahlen sehr empfindlich für Absorption machen. Bei dem Instrument von Soret und Rilliet waren die Brennweiten viel kürzer.

Folgende Messungen beziehen sich auf das Ende des durchgelassenen ltravioletten Spectrums bei wässrigen Lösungen von Na- und Ba-Salzen in ιolecularen Mengen.

		$\frac{1}{\lambda}$		$\frac{1}{\lambda}$
Schicht 19 mm	Na-acetat	416	Schicht 38 mm	407
	„ propionat	400		354
	„ butyrat	358		328
Schicht 19 mm	Ba-formiat	430	Schicht 38 mm	422
	„ acetat	418		407
	„ propionat	415		400
	„ butyrat	415		395

Die allgemeinen Schlüsse, welche erhalten wurden, sind folgende:

1. Die normalen Alcohole der Serie $C_n H_{2n-1}$ OH sind hervorragend durch-.chtig für die ultravioletten Strahlen, reiner Methylalcohol verhält sich fast ıie Wasser.

2. Die normalen Fettsäuren zeigen stärkere Absorption der kürzeren ltravioletten Strahlen, als die normalen Alcohole, welche gleich viel Kohlen-toffatome enthalten.

3. Die Absorption wächst vom ultravioletten Ende aus mit jeder Zu-ahme um CH_2 in dem Molecel der Alcohole und Säuren.

4. Wie die Alcohole und Säuren sind auch die aus ihnen entstehenden ster sehr durchsichtig für ultraviolette Strahlen, und besitzen keine Absorptions-anden.

114. Bei der Prüfung solcher Substanzen, die drei Paare von Kohlenstoff-.tomen enthalten, welche abwechselnd einfach und doppelt gebunden sind, und ine geschlossene Kette bilden nach der Art von Kekulés Benzolformel, ergab ich eine Thatsache sehr deutlich: Alle diese Substanzen sind sehr adiactinisch, .ber unter ihnen sind die am meisten diactinischen die Kohlenwasserstoffe. 'olgendes sind die interessantesten Resultate, welche damals für Benzol und eine Derivate gefunden wurden:

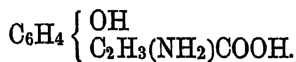
1. Benzol und die davon abgeleiteten Kohlenwasserstoffe, Phenole, Alco-ıole, Säuren und Amine sind bemerkenswerth erstlich wegen ihrer starken ıbsorption der kürzeren Wellen, zweitens wegen der Absorptionsbanden, welche ichtbar werden, wenn man die Substanzen in Wasser oder Alcohol löst; lrittens wegen der ausserordentlichen Intensität dieser Banden, d. h. ihrer 'ähigkeit, bis zu grosser Verdünnung sichtbar zu bleiben.

2. Isomere Substanzen, welche den Benzolkern enthalten, zeigen Spectra, velche verschieden sind in Bezug auf Lage und Intensität der Bänder.

3. Die photographischen Absorptionsspectra können dazu dienen, orga-ıische Substanzen zu erkennen und Spuren von Verunreinigungen zu finden.)ie Curven, welche man erhält, wenn man als Ordinaten den Grad der Ver-

dünnung oder die Menge der absorbirenden Substanz, als Abscissen die Wellenlängen des durchgelassenen Spectrums nimmt, bilden ein sehr deutliches und characteristisches Kennzeichen vieler Substanzen.

Die untersuchten aromatischen Substanzen umfassten Kohlenwasserstoffe, Benzol und homologe Verbindungen, wie Toluol, Aethylbenzol, symm. Trimethylbenzol; Phenole oder Hydroxybenzole; Phenol, Thymol, Pyrogallol; Säuren oder Carboxylderivate, Benzoësäure, Phtalsäure, die drei isomeren Oxybenzoësäuren, Hippursäure; Hydroxybenzolderivate, wie Methylsalicylat und Salicin, ein Glucosid von Saligenin; Nitroverbindungen, wie Ortho- und Paranitrophenol; Amidobenzole, wie Anilin, Metanitroanilin, Paranitroanilin; Tyrosin oder Oxyphenylamidopropionsäure und Phlorizin, ein Glucosid, welches die Reste von Phloroglucinol und Phloretinsäure enthält; letzteres ist sicherlich ein aromatischer Körper, da er eine Oxyphenylpropionsäure ist, und ersteres ist wahrscheinlich ein mit Pyrogallol isomeres Trihydrobenzol. Da Salicin in dem Rest von Saligenin ein Benzolderivat enthält, schien es wahrscheinlich, dass das Absorptionsband durch diesen Theil des Molecels verursacht werde, und das liess sich auch beweisen. Zu demselben Schluss kam man für Thymol, ein Methylisopropylhydrobenzol und für Tyrosin. Letztere Substanz, welche eine Zeit lang von Barth und anderen als ein Derivat von Paroxybenzoësäure betrachtet wurde, hielt man damals für Oxyphenylamidopropionsäure:



$$C_6H_4 \begin{cases} OH \\ C_2H_3(NH_2)COOH. \end{cases}$$

Aber diese Ansicht wurde durch die Synthese der Substanz nicht bestätigt. Hartley und Huntington wiesen darauf hin, dass, wenn es ein Derivat von Paroxybenzoësäure wäre, man erwarten könnte, dass es an der Fähigkeit dieser Substanz, im Ultraviolett ein starkes Absorptionsband zu erzeugen, Theil hat; aber es zeigte sich, dass seine Curve viel ähnlicher der eines Phenols als einer aromatischen Säure ist. Daraus wurde geschlossen, dass die zweite Ansicht, nach welcher die Gruppe Oxyphenyl C_6H_5O Wasserstoff in Amidopropionsäure ersetzt, wahrscheinlicher sei als die erste, da sie sich in Uebereinstimmung mit den optischen Eigenschaften befindet.

Die Zeichnungen zeigen im Benzolspectrum 6 Absorptionsbanden, wenn 1 Volum mit 1000 Volum Alcohol verdünnt ist, vier Bänder bei Verdünnungen zwischen 1 : 1500 bis 1 : 2000, drei Bänder bei 1 : 2400; der wenigst brechbare absorbirte Strahl hat die Wellenlänge 2574 Å. — Bei Toluol, in welchem ein Wasserstoff des Benzolkerns durch Methyl ersetzt ist, liegt das erste Band bei 2748, ein zweites bei 2574. Das erste erscheint bei einer Verdünnung von 1 : 1000, das zweite bei 1 : 2000, aber beide bestehen noch stark bei 1 : 3000. — Bei Aethylbenzol wird das erste Band bei 2748 bei einer Verdünnung von 1 : 500 sichtbar, ist verbreitert und erstreckt sich bis zwischen 2574 und 2318. Bei einer Verdünnung auf 1 : 2000 bleibt das erste Band unverändert, das zweite wird schmaler und bei 1 : 3000 liegt es gleich unter 2574. — Trimethylbenzol oder Mesitylen zeigt ein breiteres Absorptionsband, welches bei einer

Verdünnung von 1 : 500 von 2748 bis zur Gegend zwischen 2574 und 2318 reicht. Bei einer Verdünnung 1 : 2000 liegen drei Bänder zwischen 2748 und 2574; bei weiterer Verdünnung verschwinden sie in der Reihenfolge, wie ihre Wellenlänge zunimmt, so dass das dem Sichtbaren nächste Band zuletzt übrig bleibt. Die Zeichnungen für Phenol und Carboxylderivate zeigen breite Banden, indem die für Kohlenwasserstoffe characteristischen schmalen Bänder zu einer im äussersten Ultraviolett gelegenen Absorption zusammengeflossen sind.

115. Schönn[1]) studirte die Absorption farbloser Flüssigkeiten, wie Methyl-, Aethyl- und Amyl-Alcohol in Schichten von 1.6 bis 3.7 m Länge; er fand enge Absorptionsbanden, ein Zeichen, dass die Substanzen in dicken Schichten schwach gefärbt sind. Soret und Rilliet[2]) setzten diese Untersuchung fort und zeigten, dass im Ultraviolett bei Zunahme der molecularen Masse des Alkylradicals zunehmende Absorption auftritt; aber Bänder wurden bei den Alkylestern der Salpetersäure nicht beobachtet, so dass sie in dieser Beziehung von den metallischen Nitraten abweichen. Andererseits absorbiren Aethyl- und Amyl-Nitrite das Ultraviolett kräftig und zeigen nicht weniger als 6 Bänder, welche in fast gleichen Abständen zwischen den Fraunhoferschen Linien H (3968 Å) und R (3179) liegen.

Amylnitrit zeigt als Dampf und als Lösung in Alcohol die gleichen Banden, nur im ersten Fall schärfer und stärker; das erste und sechste Band ist undeutlich, das zweite und fünfte stärker, das dritte und vierte sind die stärksten der Gruppe. Das erste beginnt etwa bei H (3968 Å) und reicht bis L (3820); das zweite liegt auf M (3272); das dritte beginnt kurz vor N (3580) und reicht bis zwischen N und O (3440); das vierte erstreckt sich von O bis zur Mitte zwischen O und P (3359); das fünfte liegt zwischen P und Q (3285), etwas mehr nach letzterem hin; das letzte endlich liegt zwischen Q und R (3179).

116. Hartley und Huntington[3]) dehnten ihre Beobachtungen auf die ätherischen Oele aus, da sie bekanntlich zum grossen Theil aus physicalisch isomeren Kohlenwasserstoffen bestehen. Nach der damals üblichen Classification gab es drei Gruppen, von welchen die zweite und dritte polymer zu der ersten sind, wie es ihre Formeln $C_{10}H_{16}$, $C_{15}H_{24}$, $C_{20}H_{32}$ zeigen.

Es zeigten sich keine Absorptionsbänder bei den im Folgenden aufgeführten Substanzen oder bei den aus ihnen durch Destillation erhaltenen Kohlenwasserstoffen; aber die Ausdehnung der Absorption im Ultraviolett wuchs mit der Zahl der Kohlenstoffatome im Molecel, sei es, dass die Zahl der Atome zunahm durch Polymerisation, sei es durch Seitenketten an einem ringförmigen

1) J. L. Schönn, Wiedem. Ann. **6**. p. 267—270 (1879).

2) J. L. Soret et A. A. Rilliet, Sur les spectres d'absorption ultraviolet des éthers azotique et azoteux. C. R. **89**. p. 747—749 (1879).

3) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Researches on the action of organic substances on the ultra-violet rays of the spectrum. Part. III. An examination of essential oils. Proc. Roy. Soc. **31**. p. 1—26 (1880).

Kern; doch ist in letzterem Fall die Wirkung schwächer. 53 Körper wurden untersucht, darunter Terebin oder Pinen (später wurde nachgewiesen, dass es im Wesentlichen Camphen ist), Australin (Canadisches Terpentin aus Pinus Australis, in England gewöhnliches Terpentin genannt), Terpentin, Hesperidin, Cajeputdihydrat; Linalöeöl (aus Holz einer Laurinee, Licari guianensis), Oel aus indischem Geranium, Sandelholz, Cedrat, Birkenrinde, Juniperus, Rosmarin, Rosenholz, Lavendel, Vitiveriaöl oder indisches Grasöl, Cubeben, Patchouli, Citronella, Hollunder, Malaleuca ericifolia, Cederholzöle; die Kohlenwasserstoffe aus Cedrat, Muscatnuss, Kümmel, festes Rosenöl, Oel aus Citrus oder Limettöl, Lumia, Menthol.[1])

Man meinte, zur ersten Klasse mit der Formel $C_{10}H_{16}$ gehörten die Kohlenwasserstoffe aus Terpentin, Orange, Muscatnuss, Myrthe und manche andere. Die zweite Klasse, die Sesquiterpene, enthielten die Kohlenwasserstoffe aus Rosenholz, Cubeben, Calamus, Cascarillrinde, Patchouli und Nelken. Die dritte Gruppe $C_{20}H_{32}$ war durch eine einzige Substanz, das Colophonium, repräsentirt.

Obgleich die Constitution dieser Körper damals nur unvollkommen bekannt war, so zeigte sich doch, dass sie in naher Verwandtschaft zu den Benzolderivaten stehen, sich aber in manchen wichtigen Punkten von ihnen unterscheiden. Die Gegenwart kleiner Mengen von Cymol, einem Paramethylisopropylbenzol, in den Kohlenwasserstoffen von Thymian, Limone und Muscatnuss, in dem blauen Oel von Patchouli und auch in Proben von Kümmel, liess sich durch die Photographien nachweisen, da characteristische Absorptionsbänder dieser Substanz auftraten. Durch fractionirte Destillation hatte man aus Orangeöl, französischem und russischem Terpentin Cymol abgeschieden und angenommen, dass diese Substanzen zum grossen Theil aus Cymol beständen. Aber die Spectra zeigten, dass in den ersten beiden Körpern kein Cymol enthalten war, während das dritte etwa 4% enthielt; so war ein deutlicher Beweis geliefert, dass Cymol nur durch die chemische Behandlung entstanden war.[2])

117. Dass die ätherischen Oele der Terpenclasse in irgend einer Weise mit Benzol verwandt sind, liess sich allgemein durch ihre starke Absorption erkennen, obgleich ihre Spectra frei von Banden sind; die chemische Untersuchung hat inzwischen ihre Constitution erheblich aufgeklärt.

Wallach[3]) schlug folgende Formeln vor für Isopren C_5H_8, Terpen $C_{10}H_{16}$, und Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$:

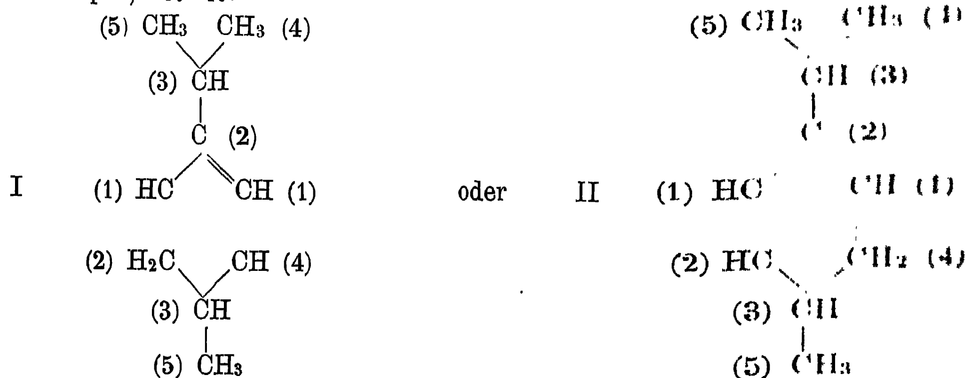
1) Viele dieser Substanzen waren die gleichen, welche J. H. Gladstone untersucht hatte: On essential oils. J. chem. soc. **17**. p. 1—21 (1864) und **25**. p. 1—12 (1872).

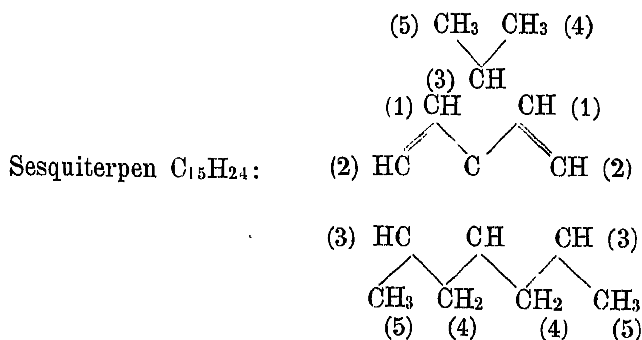
2) W. N. Hartley, An examination of terpenes for cymene by means of the ultraviolet spectrum. J. chem. soc. **37**. p. 676—678 (1880).

3) O. Wallach, Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele. Fünfte Abhandl. Liebigs Ann. **239**. p. 1—54 (1887).

Isopren, C_5H_8, dürfte sein: (4) CH_3 (3) (2) (1) $>$C—CH = CH (5) CH_3

Terpen, $C_{10}H_{16}$:





Die Kohlenstoffatome sind in den Formeln numerirt, damit man sich auf ihre Lage beziehen kann.

Isopren ist eine wichtige Substanz wegen ihrer Beziehungen zu den Terpenen einerseits, zu Kautschuk andererseits. Greville Williams erhielt es durch destructive Destillation von Kautschuk, Tilden[1]) fand es unter den Kohlenwasserstoffen, die sich bilden, wenn man Terpentin durch ein rothglühendes Rohr leitet: es lässt sich leicht nach einer Methode zu Kautschuk polymerisiren, nach einer anderen zu einem Terpen $C_{10}H_{16}$. Gemäss der Analyse und der Dampfdichte ist es C_5H_8.

Das Absorptionsspectrum von Isopren scheint eigenthümlich zu sein. Nach Abney besitzt es im Ultraroth die für aromatische Substanzen characteristische Absorption, obgleich es offenbar nicht als ein Derivat von Benzol betrachtet werden kann, da es nur C_5 enthält. Für das ultraviolette Ende zeigte Hartley, dass die Charactere des Benzolkerns nicht vorhanden sind, sondern dass die Absorption continuirlich ist und merkwürdig ähnlich der von Australin.

1) W. A. Tilden, Hydrocarbons of the formula $(C_5H_8)n$. Rep. Brit. Ass. 1882. p. 494, auch Chem. News. **46**. p. 120—121 (1882).

d. h. dem Kohlenwasserstoff, aus welchem hauptsächlich canadisches Terpentin aus Pinus Australis besteht.

Baeyer[1]) classificirt die Terpene nach ihrer chemischen Constitution und nach ihrer Verwandtschaft zu Cymol, und seine Eintheilung wird gewöhnlich benutzt.

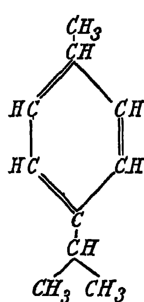
Die Terpene lassen sich eintheilen in Terpene (Pinen, Camphen, Terpinolen, Sylvestren, Terpinen, Limonen, Dipenten, Phellandren), $C_{10}H_{16}$; Sesquiterpene, $C_{15}H_{24}$; Diterpene $C_{20}H_{32}$ und Polyterpene $(C_{10}H_{16})x$.

Die Stammsubstanz der Terpene und Campherarten ist das Hexahydrocymol, welches v. Baeyer bezeichnet als Terpan. Dann ist Tetrahydrocymol = Terpen, Menthol = Terpanol u. s. w. Das Dihydrocamphen erhält den Namen Camphan, dann ist Borneol = Camphanol, Campher = Camphanon u. s. w.

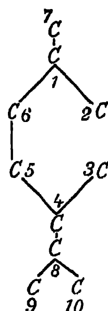
Die beiden wichtigsten Classen der Terpentinöle sind die Dihydrocymole und das Camphen mit dem wahrscheinlich dazu gehörigen Pinen. Die Terpentinöle zerfallen in zwei Classen, in die Terpadiene und die Camphene. Die hieraus abgeleiteten Namen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Terpangruppe		Camphangruppe	
Neu	Alt	Neu	Alt
Terpan	Hexahydrocymol	Camphan	Dihydrocamphen
Terpen	Tetrahydrocymol	Camphen	Camphen (Pinen)
Terpadien	Dihydrocymol	Camphanol	Borneol
Terpanol	Menthol	Camphanon	Campher
Terpenol	Terpineol	Camphadion	Campherchinon
Terpadiol	Terpin		
Terpanon	Menthon		
Terpadienon	Carvol		

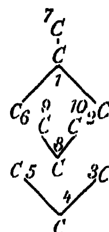
Die Constitution der Terpene ist folgende:



Cymol



oder



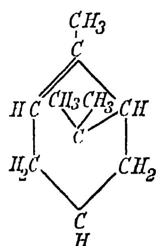
Hexahydrocymol oder Terpan

1) A. Baeyer, Ortsbestimmungen in der Terpenreihe. Ber. Chem. Ges. **27**. p. 436—454 (1894), ibid. **29**. p. 3—37 1896). Siehe Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. Bd. III. p. 517 (1897).

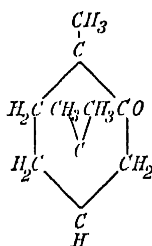
Die Nummerirung der Kohlenstoffatome erfolgt nach vorstehenden Formeln, /obei das zu Grunde liegende Cymol so aufgehängt gedacht wird, dass der chwerpunkt möglichst tief liegt.[1])

Die doppelten Bindungen im Ringe werden in folgender Weise bezeichnet: Δ^1 bedeutet eine doppelte Bindung im Ringe, welche sich vom ersten zum weiten Kohlenstoff erstreckt. Bei den doppelten Bindungen, welche von einem ingkohlenstoff zu einem Kohlenstoffatom der Seitenkette gehen, setzt v. Baeyer ie Zahl des Kohlenstoffs in der Seitenkette in Klammern hinzu, so dass Δ^1 (7) ine doppelte Bindung zwischen den Ringkohlenstoff 1) und der Seitenkette 7) edeutet. Bezeichnungen wie $\Delta^{1 \cdot 4}$ (8) sind danach leicht verständlich, es be- eutet diese z. B. zwei doppelte Bindungen, von denen die eine vom Ring- ohlenstoff 1) zum Ringkohlenstoff 2) geht, während die andere zwischen Ring- ohlenstoff 4) und Seitenkohlenstoff 8) liegt.

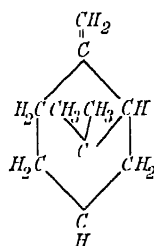
Die graphischen Formeln sind:



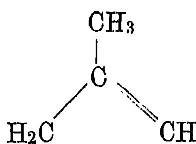
Pinen Camphen

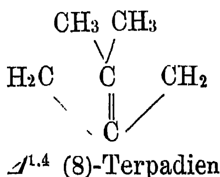


Campher Camphanon
on = keton = CO.

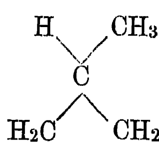


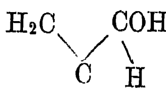
$\Delta^1\gamma$ Camphen

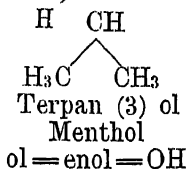




$\Delta^{1.4}$ (8)-Terpadien

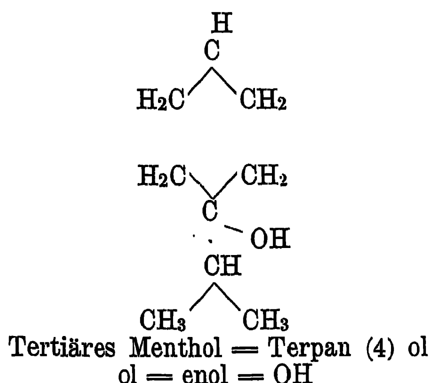






Terpan (3) ol
Menthol
ol = enol = OH

1) Vergl. Wallach, Liebig's Ann. 277. p. 105—161 (1893).

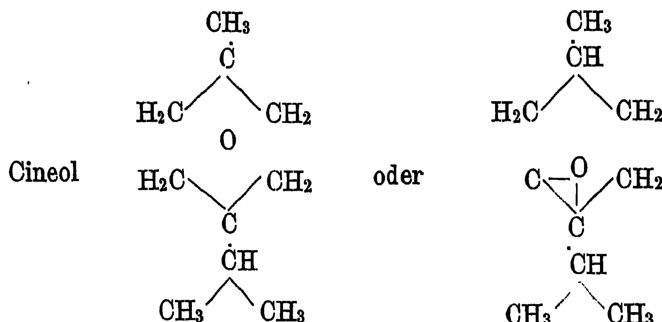


Tertiäres Menthol = Terpan (4) ol
ol = enol = OH

„Die optische Activität des Limonens beruht auf einer Asymmetrie des Molecüls, welche nicht an das Vorkommen eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms im Sinne der Lebel und Van't Hoffschen Lehre gebunden ist."

118. Citronellol und Menthol gehören zu einer Gruppe von Camphern mit der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}O$.

Als Substanzen, welche in den Oelen von Cajeput, Eucalyptus, Citronella, Geranium, Limone, Linalöe, Neroli vorkommen, sind zu nennen: Cineol, Cajeputol und Eucalyptol.



Citronellol: $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CHO$.

Geraniol oder Lemonol: $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_2\cdot OH$.

Linalöeol: $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH:CH_2$.

Nerolol aus Neroliöl hält man für identisch mit Geraniol.

Alle diese Körper gehören zu einer Classe von Camphern mit der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-2}O$.

Die Absorptionsspectra hydroaromatischer Substanzen geben keine Anzeichen, um zwischen rechts und links drehenden oder inactiven Verbindungen unterscheiden zu können; aus den vorstehenden Formeln ergiebt sich, dass diese Eigenschaften nicht von der Structur des Molecels abhängen, sondern von der Vertheilung der Componenten im Raume.

119. Wenn auch damit nachgewiesen war, dass die Terpene meist Dihydrocymole oder Derivate derselben sind, so konnten doch Hartley und Huntington aus einigen ätherischen Oelen Substanzen abscheiden, welche durch

kräftige Absorptionsbanden characterisirt waren, und sie schlossen, dass diese Oele reichlich Benzolderivate enthielten. Es waren folgende:

Lorbeeröl, Pfefferöl, Nelkenöl, Anisöl, Bittermandelöl, Cassiaöl, Thymianöl, Kümmelöl, Muscatöl, Pfefferminzöl. Sie wurden meist zerlegt in eine grössere oder kleinere Menge eines Terpen und in andere Substanzen, von welchen gewöhnlich bekannt war, dass der aromatische Kern einen wesentlichen Theil ihrer Constitution bilde. Lorbeeröl, Pimentöl oder Nelkenpfefferöl und Nelkenöl enthalten Eugenol $C_6H_3(OCH_3)\cdot(C_3H_5)\cdot OH$; Cassiaöl besteht zum grossen Theil aus Cinnamylaldehyd $C_6H_5(C_2H_2)\cdot COH$; Anisöl enthält Anethol $C_6H_4(OCH_3)(C_3H_5)$, und das Oel aus Thymian Thymol $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)\cdot OH$, welches ein Hydroxycymol ist. Bittermandelöl ist Benzaldehyd $C_6H_5\cdot COH$. Die Constitution[1]) von Bergamottenöl und Pfefferminzöl war damals unbekannt, ebenso die von Menthol, Carvol und Myristicol. Aus dem Character des Spectrums liess sich zeigen, dass der Kern von Menthol dem eines Terpens ähnlich sei, während man für Carvol und Myristicol zur Annahme einer benzolartigen Constitution gezwungen wurde. Jetzt ist es nicht mehr zweifelhaft, dass diese Schlüsse richtig waren und dass die Probe von Carvol, S. P. 215°—220°, fast ganz aus Carvacrol bestand oder aus 1·4·2-Hydroxycymol, S. P. 236°.

Eine weitere eingehendere Untersuchung der Absorptionscurven führte zum Schlusse, dass Myristicol eine Mischung aus zwei Substanzen sei, einem Terpen und einem Benzolderivat. Dieser Schluss ergab sich aus der Beobachtung, dass, wenn eine Substanz, die kein Gemisch ist, keine Absorptionsbanden zeigt, auch wiederholte fractionirte Destillationen weder Aenderungen in der Stärke der Absorption noch Aenderungen der Lage der Banden in irgend einer Fraction hervorbringen.

Die Schlüsse, welche damals für die Constitution dieser Absorptionsbanden erzeugenden Kohlenstoffverbindungen gezogen wurden, sind seitdem bestätigt worden nicht nur durch chemische Untersuchungen, sondern auch durch ausgedehntere Prüfung der Absorptionsspectra von Verbindungen, welche geschlossene Ketten und verschiedene Structurformeln besitzen. Die Resultate, welche Hartley und Huntington damals für die Absorptionsspectra der ätherischen Oele erhielten, lauten:

1. Terpene der Form $C_{10}H_{16}$ besitzen in hohem Grade die Fähigkeit, ultraviolette Strahlen zu absorbiren, obgleich sie darin von Benzol und seinen Derivaten übertroffen werden.

2. Terpene der Form $C_{15}H_{24}$ zeigen sehr vermehrtes Absorptionsvermögen.

3. Weder die Terpene selbst, noch ihre Oxydationsproducte oder Hydrate erzeugen, wenn sie rein sind, jemals Absorptionsbanden, sondern lassen immer continuirliche Spectra durch.

4. Isomere Terpene lassen meist Spectra durch, welche sich durch ihre Länge unterscheiden, oder bei Verdünnung verschieden werden.

5. Verdünnung mit Alcohol lässt in Oelen die Anwesenheit von Körpern

1) J. H. Gladstone, On essential oils. Part I. J. chem. soc. **25**. p. 1—21 (1864).

der aromatischen Reihe durch ihr Spectrum erkennen, manchmal sogar ihre Menge angenähert bestimmen.

120. Hartley[1]) discutirte 1881 die für Absorptionsspectra erreichten Resultate und gelangte zu folgenden Schlüssen:

1. Bänder im ultravioletten Absorptionsspectrum von Körpern der aromatischen Reihe werden durch die besondere Lagerung der sechs Kohlenstoffatome hervorgebracht, welche den Kern des Molecels bilden.

2. Eine geschlossene Kette von Kohlenstoffatomen, in der nur zwei benachbarte Paare doppelt gebunden sind, erzeugt keine Bänder.

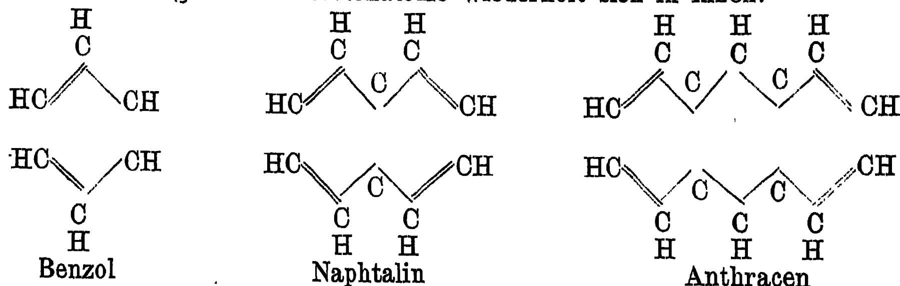
3. Eine geschlossene Kette von sechs einfach gebundenen Kohlenstoffatomen erzeugt keine Bänder, z. B. Benzolhexachlorid, Campher, Camphersäure, Camphen und überhaupt die hydroaromatischen Substanzen.

In keiner einzigen Kohlenstoffverbindung wurde ein Zusammenhang zwischen der Lage der Wasserstoff- oder Sauerstoffatome mit dem Vorkommen von Absorptionsbanden gefunden. Der Ersatz von Wasserstoff in irgend einer Verbindung durch die Radicale C_nH_{2n+1}, NH_2, OH, COOH, SO_3H erzeugt keine Absorptionsbänder. Wenn Halogene für Wasserstoff substituirt werden und eine farblose Verbindung entsteht, so werden Banden nicht erzeugt.

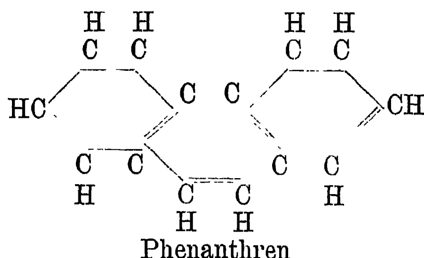
Man sieht so, dass ein deutlicher Unterschied zwischen diesen ätherischen Oelen, welche durch eine starke continuirliche Absorption characterisirt sind, und den Körpern, welche selective Absorption zeigen, besteht. Während erstere zu der hydroaromatischen Gruppe gehören, sind letztere ächte aromatische Substanzen, in welchen der Kohlenstoffkern durch die Addition von Wasserstoff- oder Chloratomen keine Aenderung in der besonderen Art der Bindung erlitten hat. So konnten die ursprünglichen Schlüsse durchweg bestätigt werden.

121. Ueber die Absorptionsspectra condensirter Benzolkerne. Es wurden die Absorptionsspectra gewogener Mengen von Benzol, Naphtalin, Anthracen und Phenanthren in nicht absorbirenden Flüssigkeiten gelöst und mit gemessenen Mengen des Lösungsmittels (meist Alcohol) verdünnt untersucht.

Wenn wir die graphischen Formeln vergleichen, so können wir Naphtalin, Anthracen und Phenanthren als condensirte Benzole bezeichnen, d. h. dieselbe Art der Bindung der Kohlenstoffatome wiederholt sich in ihnen:



1) W. N. Hartley, Researches on the relation between the molecular structure of carbon compounds and their absorption spectra. J. chem. Soc. 39. p. 153–168 (1881).



Phenanthren

Die Aehnlichkeit der Constitution der Kohlenstoffkerne dieser vier Substanzen ist klar, und sie zeigt sich auch sowohl in ihren Absorptionsspectren als in den Methoden ihrer synthetischen Darstellung. Am meisten characteristisch werden ihre Absorptionscurven zwischen folgenden Verdünnungsgrenzen: Benzol: 1 : 800 bis 1 : 2400; Naphtalin: 1 : 2000 bis 1 : 100 000; Anthracen: 1 : 1000 bis 1 : 500 000; Phenanthren: 1 : 1000 bis 1 : 200 000.

Am auffallendsten und allen Spectren dieser Substanzen gemeinsam ist eine Gruppe von vier starken Absorptionsbanden, welche bei Benzol im brechbarsten Theile des Spectrums liegen, bei Naphtalin nach dem mittleren Theile des Ultraviolett rücken, noch mehr nach längeren Wellen bei Phenanthren und Anthracen. Benzol besitzt ausser diesen vier starken und beständigen Bändern noch zwei, welche zu beiden Seiten der Gruppe liegen. Die angenäherte mittlere Wellenlänge dieser Bänder ist:

	λ	λ	λ	λ
Benzol:	2610	2540	2490	2440
Naphtalin:	2850	2720	2630	2550
Anthracen:	—	3600	3430	3280

Das erste sehr starke Band des Anthracen im Violett konnte nicht genau genug gemessen werden, da in seiner Nähe nicht genügende Normalen lagen, und weil die Dispersion des einen Quarzprisma hier sehr gering ist. Mit der Complicirtheit der Moleceln dieser benzolartigen Kohlenwasserstoffe wächst die Stärke der Absorption; sie ist wenigstens 40 Mal so gross bei Naphtalin wie bei Benzol.

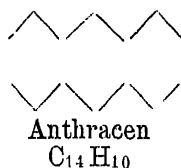
Um alle bekannten Thatsachen zu besprechen, wird es für das Weitere genügen, wenn wir das einfache, doppelte und dreifache Sechseck benutzen, ohne die einfache oder doppelte Bindung zur Darstellung zu bringen; dann werden die vier Stoffe dargestellt durch:



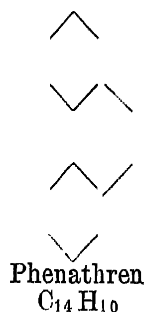
Benzol
C_6H_6



Naphtalin
$C_{10}H_8$

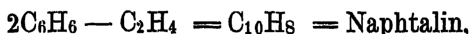


Anthracen
$C_{14}H_{10}$

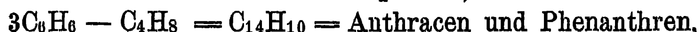


Phenathren
$C_{14}H_{10}$

Die Condensation der Benzolkerne kann so dargestellt werden:



$2C_6H_6 - C_2H_4 = C_{10}H_8$ = Naphtalin,

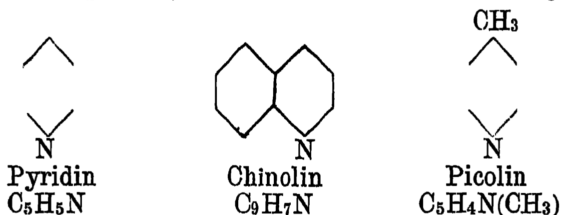


$3C_6H_6 - C_4H_8 = C_{14}H_{10}$ = Anthracen und Phenanthren,



$4C_6H_6 - C_6H_{12} = C_{18}H_{12}$ = Chrysen.

Die Constitution von Pyridin, Picolin und Chinolin ist nahe verwandt der von Benzol und Naphtalin; ihre Formeln können so dargestellt werden:



In allen diesen Fällen ist also ein N an Stelle eines C getreten, und Picolin ist ein Methylpyridin; solche Körper nennt man heterocyclisch oder heterocyclische Ringe, während man von homocyclischen Ringen spricht, wenn der Ring nur Kohlenstoffatome enthält.

122. Bis zum Jahre 1883—1884 waren zur Messung der Wellenlängen im Ultraviolett nur die Cd-Linien vorhanden, welche Mascart 1867 bestimmt hatte, und sie reichten nicht aus. Um diese Schwierigkeit für die genaue Beschreibung der Absorptionsspectra zu beseitigen, wurden die Funkenspectra von 22 Elementen photographirt[1]), und die absoluten Wellenlängen für 16 Elemente durch Hartley und Adeney[2]) bestimmt. Eine Auswahl dieser Linien war zur Untersuchung der Absorptionsspectra benutzt worden. Liveing und Dewar[3]) veröffentlichten das Bogen- und Funkenspectrum des Eisens, aber Eisen ist für die vorliegenden Zwecke nicht geeignet.[4]) Bei Anwendung von Electroden aus Pb, Sn, Cd in passender Mischung[5]), in besonderen Fällen auch Cu und Bi, erhielt man eine grosse Zahl von Normallinien bekannter Wellenlänge und konnte eine erheblich grössere Genauigkeit bei der Messung der Absorptionsbanden erreichen.

Es erwies sich zweckmässig, die Absorptionsspectra durch die Schwingungszahlen der Bänder zu beschreiben, statt durch ihre Wellenlänge; da aber die Schwingungszahlen pro Secunde unbequem grosse Zahlen sind, wurde einfach das vierstellige Reciproke der Wellenlängen benutzt, deren Genauigkeit noch grösser ist, als die Messungen an Absorptionsbanden, wenn auch die ultravioletten Bänder sehr scharf begrenzt sind.

123. Nachdem Hartley gezeigt hatte, dass in allen den Fällen keine

1) W. N. Hartley [1881], Trans. Roy. Dublin Soc. (2) **1.** p. 231—238 (1883); J. chem. soc. **41.** p. 84—90 (1892).

2) W. N. Hartley and W. E. Adeney, Phil. Trans. **175**, I. p. 63—137 (1884).

3) G. D. Liveing and J. Dewar, Phil. Trans. **174**, I. p. 187—222 (1883).

4) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans. **170**, I. p. 257—274 (1879).

5) Die eine Electrode enthält 75% Pb, 25% Cd, die andere 75% Sn. 25% Cd. Hartley, The absorption spectra of the alkaloids. Phil. Trans. **176**. p. 471—521 (1885), siehe p. 473.

Absorptionsbanden auftreten, wo man annimmt, das Kohlenstoffatom befinde sich in offener Kette, wies er darauf hin, dass auch die Verbindung eines Kohlenstoffatoms mit einem Stickstoffatom keine Banden hervorbringt.[1]) Diesen Schluss zog er zuerst aus den Resultaten von Miller und Soret, machte dann auch eigene Untersuchungen an Cyanwasserstoffsäure und Kaliumcyanid, wobei er grössere Concentrationen und Schichtdicken als bisher benutzte. Später wurde bei Untersuchung zahlreicher Cyanderivate[2]) und anderer N-Verbindungen der Schluss bestätigt, dass die einfache Verbindung von C und N keine selective Absorption im Ultraviolett bedingt. Freilich war für Cyanursäure der entgegengesetzte Schluss gezogen worden, allein er stellte sich als falsch heraus.[3])

124. Es hat sich gezeigt, dass es in den ultravioletten Absorptionsspectren der Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe zwei Arten von Absorption giebt, allgemeine und selective. Während bei den Alcoholen, fetten Säuren und Aminen die Absorption in jeder homologen Reihe nur bedingt wird durch die Zahl der Kohlenstoffatome im Molecel, hängt bei den aromatischen Verbindungen das Spectrum nur von der Structur des Molecels ab, oder nur von der Art, wie die Kohlenstoffatome gebunden sind. Z. B. ein Terpen $C_{10}H_{16}$ ist viel diactinischer als Naphtalin $C_{10}H_8$, und Bezolhexachlorid $C_6H_6 . Cl_6$ durchlässiger als Benzol C_6H_6. Cymol $C_{10}H_{14}$ absorbirt nur ein Fünftel so stark wie Naphtalin $C_{10}H_8$, und giebt ein ganz anderes Spectrum. Ein ähnlicher Unterschied besteht zwischen Anthracen und Phenanthren, obwohl beide dieselbe Zusammensetzung $C_{14}H_{10}$ haben. Solche Unterschiede sind die Regel bei den Isomeren der aromatischen Reihe.

Wenn man die vorhergehenden Beispiele betrachtet, könnte man denken, dass der Unterschied daher rührt, dass die durchlässigeren Verbindungen mehr Wasserstoff enthalten, als die aromatischen Verbindungen mit gleich viel Kohlenstoffatomen; dass das falsch wäre, zeigen deutlich Anthracen und Phenanthren, die gleiche Zusammensetzung haben. In solchen Fällen wie $C_{10}H_{16}$ und $C_{10}H_8$ oder $C_6H_6 \cdot Cl_6$ und C_6H_6 gestattet die Abnahme der H- oder Cl-Atome eine engere Bindung der Kohlenstoffatome, und nach der Theorie ist dies ein Hauptkennzeichen ihrer Structur. So zeigt sich, dass das Absorptionsspectrum einer Kohlenstoffverbindung eng mit ihrer chemischen Constitution zusammenhängt.

Wenn nun das Molecel einer Substanz im Stande ist, synchron mit einer Strahlung zu schwingen, so wird ein solcher auffallender Strahl absorbirt. Es ist klar, dass die allgemeine Absorption der Kohlenstoffverbindungen durch die

---

1) W. N. Hartley, Researches on the relation of the molecular structure of carbon compounds to their absorption spectra. Part. VI. On the constitution of pyridine, picoline, quinoline and cyanuric acid. J. chem. soc. **41.** p. 45—49 (1882).

2) W. N. Hartley, J. J. Dobbie and A. Lauder, The absorption spectra of cyanogen compounds. J. chem. soc. **79.** p. 848—863 (1901), auch Rep. Brit. Ass. 1901. p. 208—215.

3) W. N. Hartley, On the absorption spectrum of cyanuric acid. Proc. chem. Soc. **15.** p. 46—47 (1899).

Schwingungen des Molecels hervorgebracht wird, da ihre Ausdehnung mit der Zahl der C-Atome im Molecel wächst, oder da, anders ausgedrückt, in jeder homologen Reihe mit wachsender Zahl der C-Atome die Schwingungszahl abnimmt, wie die Verlängerung der Absorption nach dem sichtbaren Spectrum hin zeigt. Selective Absorption scheint durch Schwingungen von Atomen, oder besser Atomgruppen, im Molecel hervorgebracht zu werden. Wenn Benzol alle Strahlen mit kürzerer Wellenlänge als 2743 absorbirt, so schwingen die Moleceln synchron mit diesen Strahlen, und es liegen genügend viele Moleceln im Gang der Strahlen, um alle Schwingungen zu dämpfen; wird die Flüssigkeit verdünnt, so reicht die Zahl der vorhandenen Moleceln nicht aus, um alle Schwingungen zu dämpfen, einzelne Strahlen werden durchgelassen. Wenn aber einzelne Kohlenstoffatome im Molecel, oder was wahrscheinlicher ist, Theile des ganzen Kohlenstoffringes synchron mit Strahlengruppen schwingen, bekommen wir selective Absorption dieser Strahlen, nachdem die allgemeine Absorption durch Verdünnung so geschwächt ist, dass die Strahlen durchgehen könnten.

Es ist nicht möglich gewesen, irgend ein Band der untersuchten Substanzen mit einem bestimmten Kohlenstoff des Benzolringes in Beziehung zu bringen; die Moleceln verhalten sich so, als ob keine gesonderten Atome in ihnen existirten. Ferner konnte man zeigen, dass die Geschwindigkeit der intramolecularen Schwingungen von der Schwingungsgeschwindigkeit der Moleceln abhängt. Aus den angenäherten mittleren Wellenlängen des Hauptabsorptionsbandes für Benzol, Naphtalin und Anthracen und aus der Lichtgeschwindigkeit kann man die mittlere Schwingungszahl im Molecel berechnen und findet:

Benzol: $C_6H_6 : 1248 \times 10^{12}$; Naphtalin: $C_{10}H_8 : 1177 \times 10^{12}$; Anthracen: $C_{14}H_{10} : 910 \times 10^{12}$. Also die mittlere Schwingungszahl der absorbirten Strahlen ist für Naphtalin kleiner als für Benzol, für Anthracen kleiner als für Naphtalin, und daraus folgt, dass die Zahl der Schwingungen im Molecel nicht unabhängig von der Grundschwingung ist, sondern eine Folge derselben, wahrscheinlich wie die Obertöne einer Glocke. Wenn die Grundschwingung durch Zunahme der molecularen Masse ohne Aenderung der Structur abnimmt, so werden die intramolecularen Schwingungen des Kohlenstoffringes oder der Ringe in demselben Verhältniss vermindert.

Der Ausdruck Absorptionsvermögen ist bisher gewöhnlich im Sinne der Ausdehnung des absorbirten Spectrums gebraucht worden, aber man muss auch die Intensität der Absorption berücksichtigen. Im Falle einer schwingenden Saite oder Stimmgabel erzeugt grössere Amplitüde einen stärkeren Ton; ebenso kann stärkere Absorption durch grössere Amplitüde in den schwingenden Moleceln des absorbirenden Mediums hervorgebracht werden, wenn die Zahl der Moleceln constant ist. [1]) Mit der grösseren Amplitude ändert sich na-

1) Vergleiche übrigens dazu § 2—7 dieses Bandes.

türlich nicht die Schwingungszahl. Da Anthracen viel intensiver absorbirt als Naphtalin und dieses stärker als Benzol, wenn wir moleculare Mengen vergleichen, so nimmt die Amplitüde der Schwingungen in derselben Reihenfolge ab. Die mittlere Schwingungszahl dieser Stoffe hat aber die umgekehrte Reihenfolge, während der Character der Absorption bei allen der gleiche ist. Wir können also schliessen, dass bei ihnen die Wellenform ähnlich ist, aber wo die Amplitüde wächst, nimmt die Schwingungszahl ab.

Wenn λ die Wellenlänge bezeichnet, so ist $\frac{1}{\lambda}$, — wenn man die kleine Correctur für den Brechungsexponenten der Luft vernachlässigt, — die Schwingungszahl des Aethers in einem kleinen Zeittheilchen und dies ist das bequemste Maass zur Beschreibung der Absorptionsspectra.

Sieben Jahre nach der Veröffentlichung dieser Anschauungen behandelte Krüss[1]) die Erscheinungen gefärbter Körper in ähnlicher Weise, indem er ebenfalls statt der Wellenlängen Schwingungszahlen einführt und annimmt, die Schwingungszahlen der Absorptionsbanden seien gleich den Schwingungszahlen der sie erzeugenden Atomgruppen. Krüss berechnet die Zahl der Schwingungen in ein Billionstel Secunde für Indigo, Rosolsäure, Fluoresceïn und ihre verschiedenen Derivate, deren Absorptionsspectra er untersuchte; er führte so Rechnungen für farbige Substanzen durch, die denen ähnlich waren, die vorher Hartley für Ozon und die farblosen benzolartigen Kohlenwasserstoffe angestellt hatte.

125. Bei der Untersuchung von Absorptionsspectren sollte, wenn möglich, immer die kleinste Menge der Substanz, welche eine messbare Wirkung giebt, zu Grunde gelegt werden. Das Moleculargewicht in Milligrammen oder ein mg-Molecel, ist eine passende Menge; sie mag in 20 cm³ oder in 40 oder 100 eines nichtabsorbirenden Stoffes gelöst werden; die Spectra werden photographirt durch Schichten, deren Dicke zwischen 25 mm und 1 mm variirt wird. Die Photographien werden über einander gelegt. Nimmt man dann die Schwingungszahlen der Strahlen als Abscissen, die Dicken in Millimeter der schwächsten Lösung als Ordinaten, und macht die Curven so viel wie möglich continuirlich, so erhält man die sog. Curven der Molecularschwingungen.[2]) Sie geben höcht characteristische Bilder, und bilden wichtige physicalische Constante, welche es ermöglichen, Substanzen zu classificiren und zu erkennen, quantitative Bestimmungen der aromatischen Substanzen auszuführen und die Reinheit der Verbindungen zu erkennen.

126. Die Spectra von tertiären Basen.

Diese Substanzen sind von besonderem Interesse wegen ihrer Beziehung zu den natürlichen Alkaloiden.[3])

1) G. Krüss, Ueber innere Molecularbewegung. Ber. chem. Ges. **18**. p. 2586—2591 (1885). Zs. f. physik. Chem. **2**. p. 312—337 (1888).

2) Vergl. Kap. I. § 38.

3) W. N. Hartley, Researches on the relation of the molecular structure of carbon

Cinchomeronsäure, die Pyridin-$\beta\gamma$-dicarbonsäure, erhält man durch Oxydation von Chinin u. s. w. mit Kaliumpermanganat; sie zeigt ein starkes Absorptionsband zwischen λ 2743 und λ 2574.

Picolin. — Die alcoholische Lösung 1 : 15000 zeigt ein starkes Absorptionsband unter λ 2743, aber weiterhin wird ein breites Lichtband durchgelassen; bei 1 : 50000 liegt ein starkes Band zwischen λ 2743 und λ 2574; es wird geschwächt aber nicht beseitigt durch Verdünnung auf 1 : 100000. Da Picolin ein Methylpyridin ist, folgt: die Ersetzung von C durch N im Benzolkern zerstört oder schwächt nicht die Fähigkeit des ursprünglichen Molecels selectiv zu absorbiren.

Die Einführung von N statt C im Benzolkern entfernt gleichzeitig ein H-Atom. Dies erhöht, die Absorptionsfähigkeit der Substanz bedeutend, wie man erkennt, wenn man Methylbenzol (Toluol) mit Picolin oder Methylpyridin vergleicht; beide Spectra sind auffallend ähnlich, aber das scharfe Band, welches die Homologen von Benzol characterisirt, fehlt.

Chinolin. — Die alcoholische Lösung 1:10000 zeigt ein schmales Band dicht unter 3076. Zwei schmale Bänder und ein breites werden sichtbar bei der Verdünnung 1 : 15000, und eine Spur der Absorption bleibt bestehen bis 1 : 50000. Dies Spectrum ist sehr auffallend.

Vergleicht man Picolin mit Toluol und Chinolin mit Naphtalin, so beruht der Hauptunterschied ihrer Spectra in der vermehrten Intensität der Absorption der N-Verbindungen.

Die isomeren Pyridin-dicarbonsäuren ergeben verschiedene moleculare Schwingungscurven. Bei der Fortsetzung seiner Arbeiten prüfte Hartley folgende Substanzen genauer:

1. Aromatische Kohlenwasserstoffe: Benzol und Naphtalin.

2. Aromatische tertiäre Basen und ihre Salze: Pyridin, Dipyridin, Picolin, Chinolin und ihre Hydrochloride.

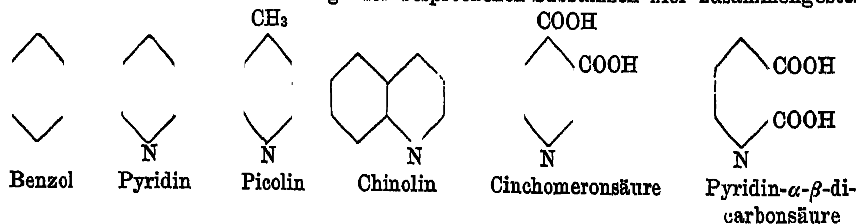
3. Additionsproducte der tertiären Basen und Salze: Piperidin, Tetrahydrochinolin und sein Hydrochlorid.

4. Primäre und secundäre aromatische Basen oder Amidoderivate und ihre Salze: Ortho- und Para-Toluidin und ihre Hydrochloride.

5. Isomere Kohlenwasserstoffe: die drei Xylole. Diese unterscheiden sich

compounds to their absorption spectra. Part VI; On the constitution of Pyridine, Picoline, Quinoline and Cyanuric acid. J. chem. Soc. 41. p. 45—49 (1882).

Anmerkung: Zum leichteren Verständniss des Folgenden auch für Nicht-Chemiker seien die Structur-Schemata für einige der besprochenen Substanzen hier zusammengestellt:



ach Zusammensetzung und Constitution nur wenig von Benzol; sie dienen aher zum Nachweis, welche Unterschiede in den molecularen Absorptions-urven durch die sog. relative Lagerung der Alkylradicale hervorgebracht ᵲerden.

127. Bei der Behandlung einer grossen Zahl nahe verwandter Stoffe, von ᵲelchen unter einander vergleichbare Lösungen hergestellt werden sollen, er-ᵲeist es sich als wünschenswerth, die Concentration der wenigst löslichen Sub-;anz als Maass für die Herstellung der übrigen Lösungen zu nehmen. Ein ler zwei Beispiele mögen dazu dienen, die Herstellung und Prüfung der Lö-ıngen klar zu machen.

Ein mg-Molecel, d. h. 0.078 g Benzol wurde in 20 cm³ reinem Alcohol elöst. Die Lösung wurde in Trögen von 25, 20, 15, 10, 5 mm Dicke unter-ıcht; von 5 mm ging man allmählich auf 1 mm. Aber dann wurde es nöthig, ie Flüssigkeit zu verdünnen, und daher wurden 5 cm³ zu 25 cm³ aufgefüllt; ıs entspricht einem mg-Molecel in 100 Alcohol. Die Dicke von 1 mm der hwächeren Lösung ist proportional 1 : 125 der dicksten Schicht der Original-sung.

Bei Paratoluidin gehen wir von einer Lösung aus, welche 0.107 g in) cm³ Alcohol enthält, und benutzen Schichten von 5 bis 1 mm Dicke. Dann ird die Lösung auf das fünffache Volumen verdünnt, ebenso ein zweites und ·ittes Mal, so dass schliesslich die benutzten Dicken sich wie 625 zu 1 ver-ılten.

Die Prüfung der Basen und Salze wurde so ausgeführt, dass das Funken-:ht zuerst zwei Zellen zu durchdringen hatte, welche Base und die nöthige ılzsäure getrennt enthielten; nachdem das Spectrum photographirt war, urden beide Flüssigkeiten gemischt, wieder in die Zellen gefüllt und eine veite Aufnahme gemacht. Da Salzsäure nichts absorbirt, giebt die erste hotographie das Spectrum der Base, die zweite das des Salzes. Die beiden essungsreihen werden auf demselben Blatte eingezeichnet; dann zeigen sich hr auffallend die Schwingungsunterschiede von Base und Salz in den mole-ılaren Curven; die Schwingungsamplitüden der Salze sind, wie zu erwarten, el kleiner, als die der Basen allein. Die Curven werden, wo es geht, con-ıuirlich gemacht, und in möglichst kleinem Maassstab gezeichnet; wegen der ısserordentlichen Beständigkeit der Bänder einzelner Substanzen, z. B. des ıratoluidin und seines Hydrochlorides, erhalten manchmal die Zeichnungen ne unhandliche Länge, so dass es nöthig wird, die Curven zu unterbrechen ıd den Maassstab zu verkleinern.[1])

128. Da die gleiche Anzahl von Molecelu in dem Einheitsvolumen (= 20 cm³) ıthalten ist, so zeigen die Curven die Zahl und Amplitüde der molecularen :hwingungen. Vom gewöhnlichen Standpunkt des Chemikers aus könnte es

1) Die Verringerung der Länge der Curven führte mehrfach zu Ungenauigkeiten bei den ɔbildungen in dem J. chem. soc. **41**, welche proportionale Dicken der Schichten und propor-ɪnale Theile eines mg-Molecels darstellen. Diese Abbildungen sind daher ungültig.

zweifelhaft erscheinen, ob Moleceln von gleicher Zusammensetzung und ähnlicher Constitution gleiche Absorptionscurven ergeben oder verschiedene; denn wenn die Banden selectiver Absorption die Folge von Schwingungen im Molecel sind, d. h. der dasselbe zusammensetzenden Atome, so sollten die besonderen Eigenschaften der Atome, welche den Moleceln gemeinsam sind, sich deutlich zeigen und ähnliche Curven ergeben. Aber dazu ist zu bemerken, dass schon bewiesen[1]) ist, dass die Curven einiger isomerer Körper sehr verschieden sind, dass in keinem Falle Atombewegungen nachweisbar waren, dass man bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen keines der Bänder mit einem bestimmten Kohlenstoffatom in Beziehung bringen konnte; es zeigte sich vielmehr, dass die Schwingungen des Molecels als Ganzes die Schwingungszahlen im Molecel bedingen. Hier haben wir somit den Beweis für eine Constitution der Materie, welche sich mit der Annahme der individuellen Existenz von Atomen im Molecel nicht verträgt. Diese Betrachtung allein zeigt, dass unsere chemischen Formeln weit davon entfernt sind, den Molecularbau wirklich darzustellen; sie liefern uns nur eine genaue und nützliche Darstellung des Ursprungs der Substanz und der chemischen Reactionen, welche sie wahrscheinlich geben kann, oder die sie schon gegeben hat. Dabei beziehen sich alle Angaben auf die Masse. Jedes Molecel erscheint als ein besonderes Individuum, welches freilich in andere auflösbar ist.

Piperidin ist ein Additionsproduct von Pyridin, ein Hexahydropyridin, in welchem die C und N weniger eng vereinigt sind, als in Benzol oder Pyridin daher in diesem Sinne an Structur ähnlich dem Benzolhexachlorid. Da dieser letzte Körper und andere ähnlich gebaute keine selective Absorption hervorbringen, war es leicht vorher zu sehen, dass auch Hexahydropyridin sich so verhalten werde. Wenn man versuchen wollte, die Natur der Absorptionsspectra von Additionsproducten des Chinolin vorherzusagen, z. B. von Tetrahydrochinolin und seinen Salzen, so würden die genannten Thatsachen nicht ausreichen. Denn wenn man auch erwarten kann, dass die Körper ein Spectrum mit einem oder mehreren Bändern zeigen, da fünf C-Atome und ein N-Atom ebenso eng gebunden sind, wie im Pyridin, so sind hier doch noch vier andere C-Atome vorhanden, welche weniger eng gebunden sind wegen der mit ihnen vereinigten H-Atome. Dieser Umstand könnte vielleicht das Absorptionsspectrum ändern.

Es sei an dieser Stelle ausgesprochen, dass „die Lagerung der Atome im Molecel", wie man gewöhnlich sagt, zwar ein zweckmässiger Ausdruck ist, da er die Beobachtungen mit der symbolischen Darstellung der Constitution chemischer Verbindungen verknüpft; aber er bezieht sich nicht auf irgend eine Lage des Atomes im Raume, sondern auf den Grad der Condensation, welcher die Materie bei der Zusammensetzung des Molecels unter-

1) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans. 170, I. p. 257—274 (1879). Siehe oben in diesen Bande, p. 157.

worfen worden ist. Die Eigenschaft, welche wir Dichte der Structur nennen können, und welche bei Kohlenstoffverbindungen gewöhnlich durch doppelte oder dreifache Bindung dargestellt wird, lässt sich besser durch das Wort „Condensation“ ausdrücken. Je grösser der Grad der Condensation ist, desto mehr potentielle Energie wandelt sich bei der Entstehung der Verbindung in kinetische um, und je grösser diese ist, desto grösser sind auch die specifische actinische Absorption und das moleculare Brechungsvermögen, und desto kleiner ist die Verbrennungswärme. Es ist schon erwähnt, dass die actinische Absorption eines Molecels in zwei Arten vergrössert werden kann: die erste Art wird in den Zeichnungen durch die Höhe ausgedrückt; dies bedeutet, dass man die Flüssigkeit stark verdünnen kann, ohne die Absorption zu vernichten, wenn auch die absorbirten Strahlen von kurzer Wellenlänge sind. Zweitens kann die Absorption vermehrt werden, indem sie sich auf weniger brechbare Strahlen erstreckt; das kann erklärt werden durch Abnahme der Schwingungszahl des Molecels. Gewöhnlich ist die zweite Vermehrung mit der ersten verbunden, wie z. B. bei den Benzolabkömmlingen, namentlich wenn das Molecel aus der Verbindung von zwei oder mehr Benzolkernen entsteht und besonders bei der Art der Condensation, welche als Verschmelzung der Benzolringe bezeichnet werden kann, wie bei Naphtalin und Phenanthren.

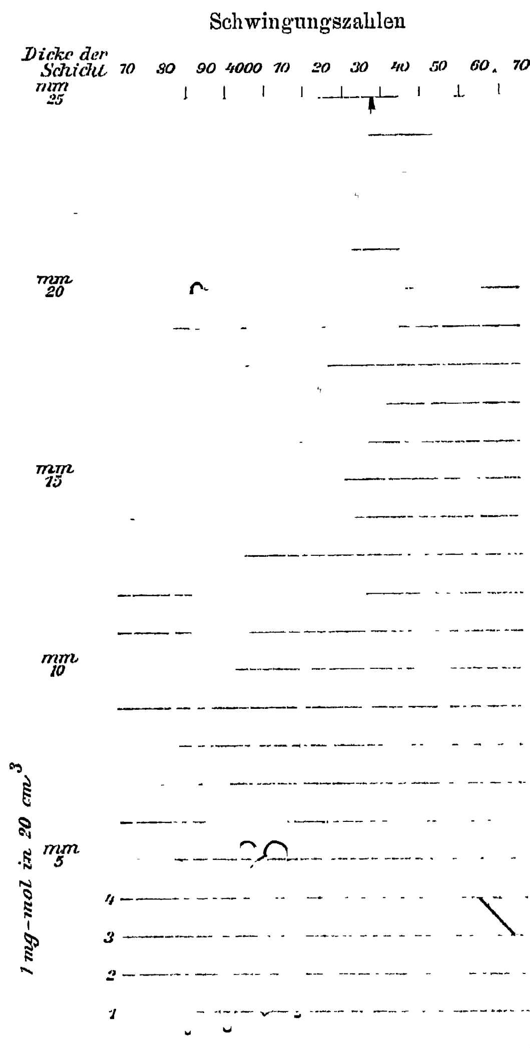


Fig. 27.

129. Es mögen hier Angaben über die Absorptionsspectra von Benzol und anderen Substanzen folgen; sie beziehen sich meist auf Anfang und Ende der Banden.

1. **Benzol,** C_6H_6. 0.078 g oder 1 mg-Molecel in 20 cm³ Alcohol gelöst (vergl. Fig. 27).

Dicke der Flüssigkeits-schichten	Absorptionsstreifen $\frac{1}{\lambda}$ Schwingungszahlen	λ Wellenlänge
25 mm	1. Band 3768—4331	2653—2310
20 mm	1 „ 3803—3861	2629—2589
	2 „ 3890—4331	2568—2310
15 mm	1 „ 3803—3861	2629—2589
	2 „ 3890—4141	2568—2415
5 mm	1 „ 3826—3855	2613—2593
	2 „ 3890—3959	2568—2525
	3 „ 4016—4038	2490—2476
	4 „ 4098—4125	2440—2424
4 mm	1 „ 3826—3855	2613—2593
	2 „ 3890—3959	2568—2525
	3 „ 4016—4038	2490—2476
	4 „ 4098—4125	2440—2424
3 mm	1 „ 3826—3844	2613—2601
	2 „ 3919—3948	2549—2532
	3 „ 4028—4038	2482—2470
	4 „ 4098—4120	2440—2427
2 mm	1 „ 3826—3844	2613—2601
	2 „ 3919—3948	2549—2532
	3 „ 4028—4038	2482—2470
	4 „ 4098—4120	2440—2427

Bei 1 mm sind die Messungen unverändert, aber das dritte und vierte Band sind weniger deutlich.

Benzol hat 6 Bänder[1]); hier sind zum Zweck der Zeichnung einer Curve nur die Messungen von vier gegeben, die in Wahrheit das zweite bis fünfte sind.

Es war bei der Photographie der Spectra mehrfach aufgefallen, dass die stärkeren Banden nach der Seite der längeren Wellen hin abschattirt sind, während der Rand nach der Seite der kurzen Wellen schärfer ist. Diess liess vermuthen, dass das Band aus Linien bestehe, welche auf der brechbareren Seite stärker und dichter, auf der andern schwächer und weiter entfernt seien. Hartley und Dobbie[2]) maassen neue Photographien, welche diese Erscheinung besonders deutlich zeigten, kamen aber zu den alten Zahlen.

Pauer[3]) zeigte, dass das Absorptionsspectrum von Benzoldampf vier Banden besitzt, die aus ähnlichen Liniengruppen bestehen; flüssiges Benzol oder Lösungen zeigen die Structur der Banden nicht. Pauer erwähnt noch ein schwächeres Band bei 239—236 $\mu\mu$ und eine Linie bei 267. Es ist zweifellos, dass sie dem ersten und sechsten Bande der alcoholischen Lösungen entsprechen. — Pauer findet, dass Jodbenzol und Nitrobenzol in Lösung nur continuirliche Absorption zeigen, selbst in Verdünnungen von 1 g Molecel in

1) Vergl. § 169.

2) W. N. Hartley and J. J. Dobbie, Note on the absorption bands in the spectrum of benzene. J. chem. Soc. **73**. p. 695—697 (1898).

3) J. Pauer, Absorption ultravioletter Strahlen durch Dämpfe und Flüssigkeiten. Wiedem. Ann. **61**. p. 363—379 (1897).

)0 resp. 100 Liter; der Dampf von Jodbenzol soll dagegen in einer Schicht ɔn 10 cm zwei Absorptionslinien bei 2625 und 2605 zeigen. Es wäre zu ünschen, dass die Substanzen genauer untersucht würden.[1])

130. 2. **Naphthalin,** $C_{10}H_8$. 0.128 g oder 1 mg-Molecel in 20 cm³ Alcohol ˈig. 28).

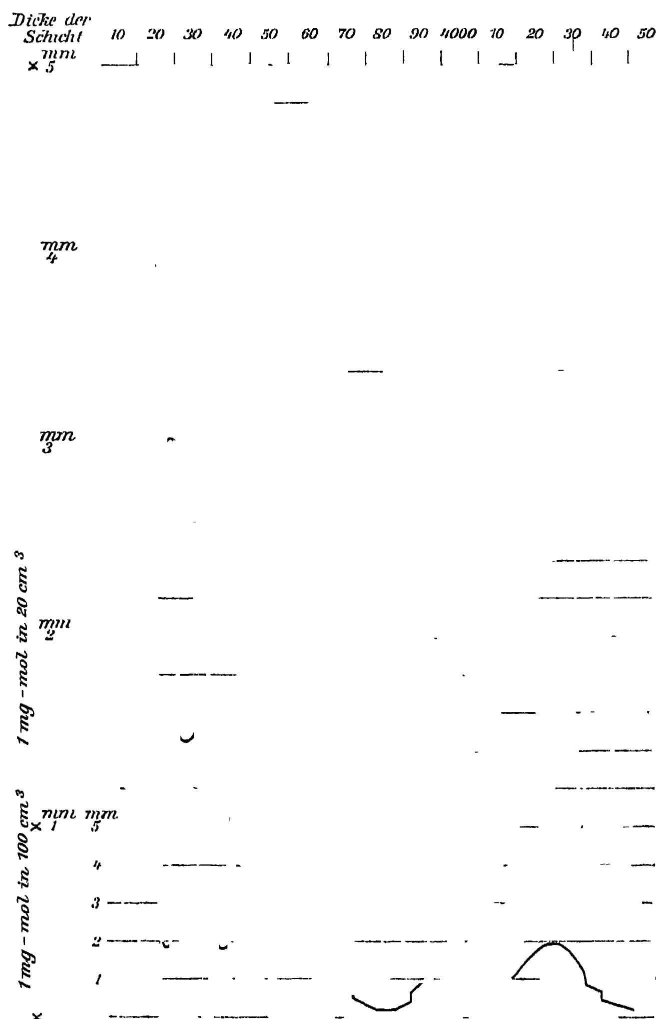


Fig. 28.

Dicke der Flüssigkeits-schichten	Continuirliches Spectrum	Absorptionsstreifen I.	Absorptionsstreifen II.
	1/λ	1/λ	1/λ
5 und 4 mm	3151	—	—
3 mm	3151	3194—3228	3249—3297
2 mm	3151	3194—3228	3249—3297
1 mm	3151	3194—3228	Unsichtbar

1) Siehe dazu Kap. IV, B, wo eine neueste Messung an Benzol von Friedrichs angehrt ist, welche Pauers Angaben wesentlich modificirt.

Dicke der Flüssigkeits-schichten	Absorptionsstreifen I.	II.	III.	IV.
		1 mg-Molecel in 100 cm³		
5, 4 u. 3 mm	3204—3228	unsichtbar	3359—3379	—
2 mm	unsichtbar	—	3359—3379	3439—4259
—	—	—	unsichtbar	3439—4259
		1 mg-Molecel in 500 cm³		
5,4,3 u. 2 mm	—	—	—	3439—4259
1 mm	continuirliches Spectrum bis $1/\lambda$ 4426.7			

131. 3. **Xylole.** Orthoxylol, 0.106 g oder 1 mg-Molecel in 20 cm³ alcoholische Lösung (Fig. 29).

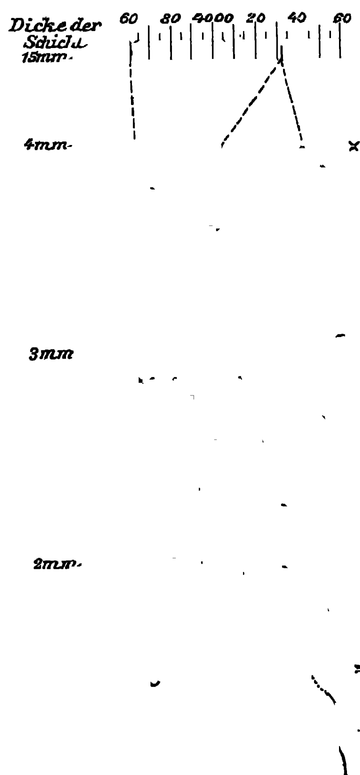


Fig. 29.

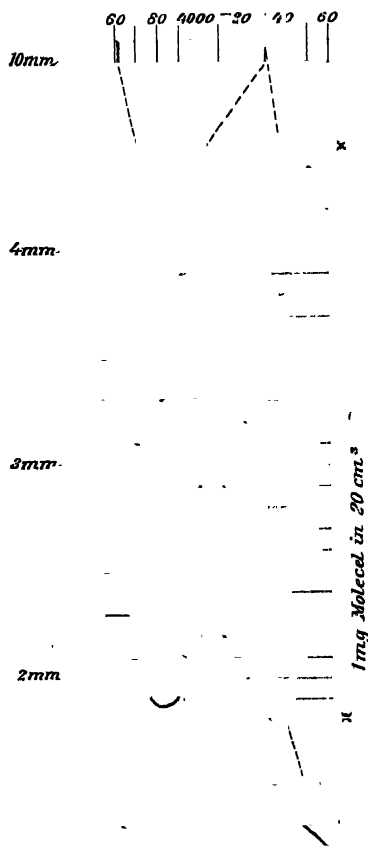


Fig. 30.

Dicke der Flüssigkeits-schichten	Continuirliches Spectrum $1/\lambda$	Absorptions-streifen $1/\lambda$
25 u. 20 mm	bis 3611	
15 mm	3611	3611—4331
5 mm	3647	3647—4125
4 mm	3647	3647—4033
2 mm	3650	3650—3707
1 mm	bis 4426.7	—

Metaxylol, 0.106 g oder 1 mg-Molecel in 20 cm³, alcoholische Lösung (Fig. 30).

Dicke der Flüssigkeitsschichten	Continuirliches Spectrum	Absorptionsstreifen
	1/λ	1/λ 1/λ
25 u. 20 mm	3580	—
15 mm	3611	—
10 mm	3611	3611—4331
5 mm	3701	3701—4125
2 mm	3701	3701—3890
1 mm	bis 4426.7	—

Paraxylol, 0.106 g oder 1 mg-Molecel in 20 cm³, alcoholische Lösung (Fig. 31).

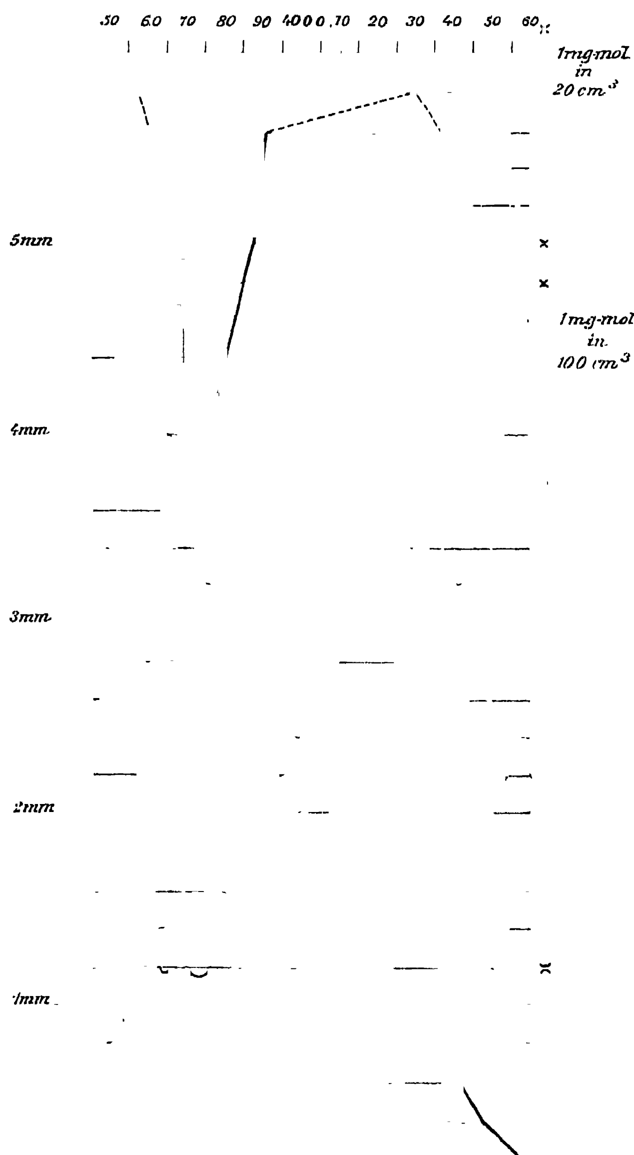


Fig. 31.

Dicke der Flüssigkeits-schichten	Continuirliches Spectrum	Absorptionsstreifen Band I	Absorptionsstreifen Band II
	1/λ	1/λ 1/λ	1/λ 1/λ
25 u. 20 mm	3537	— —	—
15 mm	3580	— —	—
10 mm	3580	3580—4253	—
1 mm	—	3611—3690	3701—3890
	1 mg-Molecel in 100 cm³		
5 mm	—	3611—3701	3701—3890
4 mm	—	3635—3659	3701—3774
3 u. 2 mm	—	3653—3659	3701—3768
1 mm	bis 4426.7	—	—

132. 4. **Pyridin.** 0.079 g oder 1 mg-Molecel in 20 cm³ Alcohol (Fig. 32).

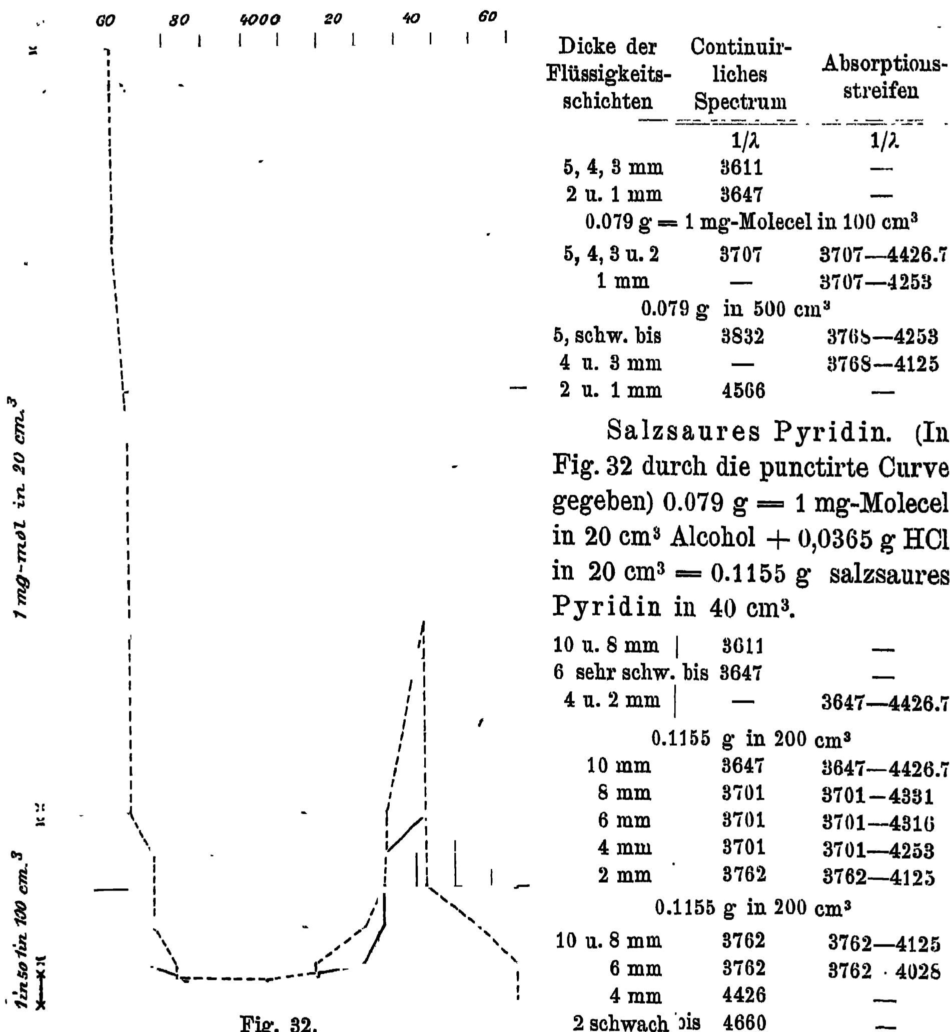


Fig. 32.

Dicke der Flüssigkeits-schichten	Continuir-liches Spectrum	Absorptions-streifen
	1/λ	1/λ
5, 4, 3 mm	3611	—
2 u. 1 mm	3647	—
0.079 g = 1 mg-Molecel in 100 cm³		
5, 4, 3 u. 2	3707	3707—4426.7
1 mm	—	3707—4253
0.079 g in 500 cm³		
5, schw. bis	3832	3768—4253
4 u. 3 mm	—	3768—4125
2 u. 1 mm	4566	—

Salzsaures Pyridin. (In Fig. 32 durch die punctirte Curve gegeben) 0.079 g = 1 mg-Molecel in 20 cm³ Alcohol + 0,0365 g HCl in 20 cm³ = 0.1155 g salzsaures Pyridin in 40 cm³.

10 u. 8 mm	3611	—
6 sehr schw. bis	3647	—
4 u. 2 mm	—	3647—4426.7
0.1155 g in 200 cm³		
10 mm	3647	3647—4426.7
8 mm	3701	3701—4331
6 mm	3701	3701—4316
4 mm	3701	3701—4253
2 mm	3762	3762—4125
0.1155 g in 200 cm³		
10 u. 8 mm	3762	3762—4125
6 mm	3762	3762 · 4028
4 mm	4426	—
2 schwach bis	4660	—

5. **Dipyridin.** 0,158 g = 1 mg-Molecel in 1000 cm³ Alcohol gelöst.

Dicke der Flüssigkeits-schichten	Continuirliches Spectrum	Absorptionsstreifen
	1/λ	1/λ
5, 4 und 3 mm.	3580	—
2 „	3890	—
1 „	3890	3890—4331
0.158 g in 5000 cm³ Alcohol.		
5 mm	3890	3890—4331
4 sehr schwach bis	4331	—
3 und 2 mm	4331	—
1 sehr schwach bis	4660	—

Picolin (Fig. 33). 0,094 g = 1 mg-Molecel in 20 cm³ Alcohol gelöst.

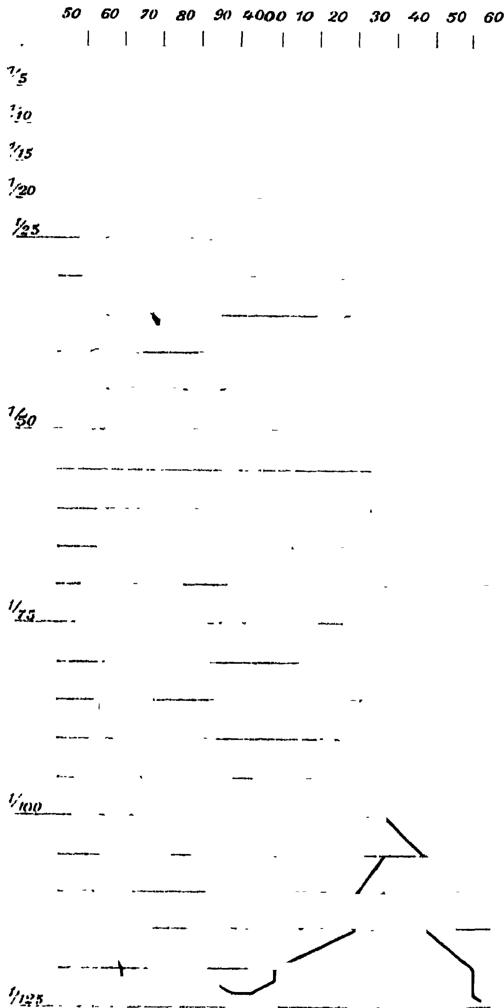


Fig. 33.

Dicke der Flüssigkeits-schichten	Continuirliches Spectrum	Absorptionsstreifen
—	1/λ	1/λ
5 und 4 mm	3537	—
3 und 2 mm	3556	—
1 mm	3580	3580—4331
0.094 g in 100 cm³ Alcohol.		
5, 4, 3 und 2 mm	3580	3580—4331
1 mm	3580	
schwach bis	3611	3647—4331
0.094 g in 500 cm³ Alcohol.		
5 mm	3580	—
schwach bis	3611	3647—4030
4, 3, und 2 mm	3647	3647—4030
1 mm	4560	—

135. 7. **Chinolin** (Fig. 34). Präparat I aus Steinkohlentheer. 0.129 g in 20 cm³ Alcohol.

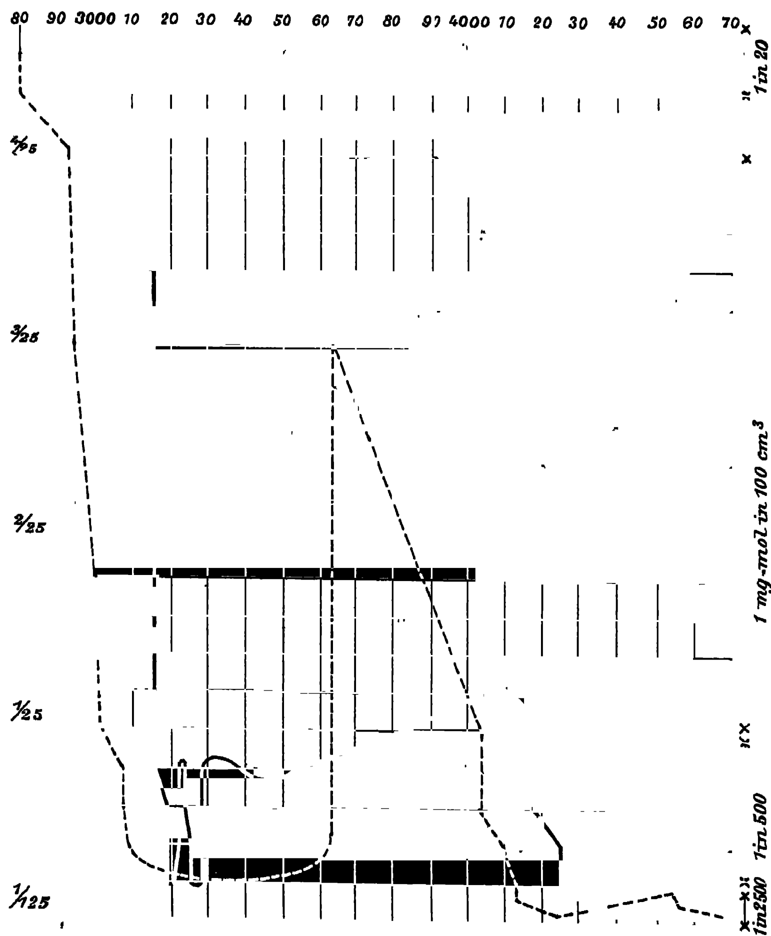


Fig. 34.

Dicke der Flüssigkeits-schichten	Continuirliches Spectrum	Absorptionsstreifen I	II	III
	1/λ			
5, 4, 3, 2 u. 1 mm bis	3080	—	—	—
	0.129 g in 100 cm^3 Alcohol.			
5, 4, 3, 2 u. 1 mm	3157	—	—	—
	0.129 g in 500 cm^3 Alcohol.			
	1/λ	1/λ 1/λ	1/λ 1/λ	1/λ 1/λ
5 mm bis	3151	3151—3890		
4 mm	3151	3151—3890	3242—3297	3297—3537
3 mm		3187—3228	3242—3290	unsichtbar
2 und 1 mm		3187—3228	3242—3290	—
	0.129 g in 2500 cm^3 Alcohol.			
5 mm	Continuirliches Spectrum bis 1/λ 4248.			

Chinolin mit Chlorwasserstoffsäure. (In Fig. 34 punctirt ge-ichnet.) 0.129 g Chinolin mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt. Lösung in cm^3 Alcohol.

	1/λ			
5, 4, 3 mm bis	2803	—	—	—
2 und 1 mm bis	2887	—	—	—
	0.129 g in 100 cm^3 Alcohol.			
	1/λ	1/λ 1/λ		
5 und 4 mm bis	2887	—	—	—
3, 2 und 1 mm	—	2941—3647	—	—
	0.129 g in 500 cm^3 Alcohol.			
		1/λ 1/λ		
5 mm	—	3008—3647	—	—
4, 3 und 2 mm	Streifen noch sichtbar aber enger			—
1 mm	4130	—	—	—
	0.129 g in 2500 cm^3 Alcohol.			
	1/λ	1/λ 1/λ		
5 mm bis	4136	—	—	—
4, 3, 2 und 1 mm	—	—	4136—4547	—

Chinolin. Präparat II. Synthetisch dargestellt. 0.129 g in 20 cm^3 und 00 cm^3, alcoholische Lösung.

	1/λ			
5, 4, 3, 2 u. 1 mm bis	3080	—	—	—
	0.129 g in 500 cm^3			
		1/λ 1/λ		
5 mm	—	3151—3890	—	—
4 und 3 mm	Streifen noch sichtbar aber enger.			—
2 mm	Continuirliches Spectrum bis 1/λ 4130.			—

136. 8. **Piperidin.** 0.085 g in 20 cm^3, alcoholische Lösung. Kein Ab-orptionsstreifen.

Dicke der Flüssigkeits-schichten	Continuirliches Spectrum
	1/λ
5 mm	3970
1 mm	4130

137. 9. **Tetrahydrochinolin** (Fig. 35). 0.133 g in 20 cm³, alcoholische Lösung.

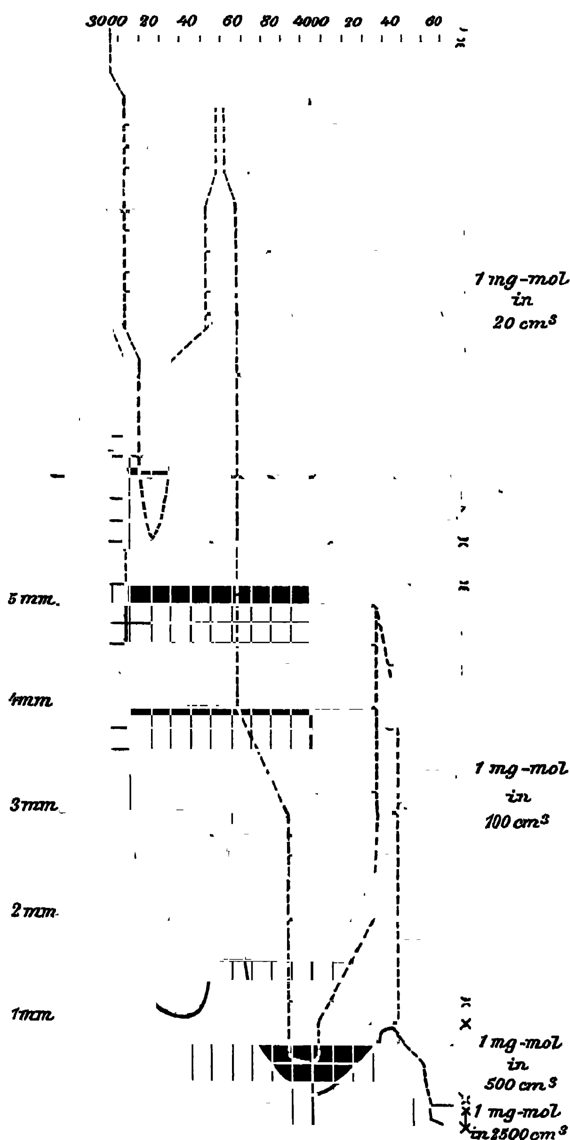


Fig. 35.

Dicke der Flüssigkeits-schichten	Continuirliches Spectrum	Absorptionsstreifen I	Absorptionsstreifen II
	1/λ	1/λ	1/λ
5, 4, 3. 2 u. 1 mm	3008.5	—	—
	0.133 g in 100 cm^3		
5 und 4 mm	3073	—	—
3, 2 und 1 mm	3151	3151—3647	—
	0.133 g in 500 cm^3		
5 mm	3647	unsichtbar	—
4, 3 und 2 mm	3701	—	3701—4331
1 mm	Continuirliches Spectrum bis 1/λ 4566.		

Chlorwasserstoffsaures Tetrahydrochinolin. (In Fig. 35 punctirt.) 0.1695 g in 20 cm^3, alcoholische Lösung.

	1/λ	1/λ	1/λ
10, 9, 8 und 7 mm	3008	—	—
6, 5, 4, 3 und 2 mm	3008	3080—3574	—
1 mm	3647	unsichtbar	3647—4331
	0.1695 g in 100 cm^3		
5, 4, 3, 2 und 1 mm	3647	—	3647—4331
	0.1695 g in 500 cm^3		
5 und 4 mm	3647	—	3647—4331
3 mm	Continuirliches Spectrum bis 4426.7.		

138. 10. **Orthotoluidin** (Fig. 36). 0.107 g in 20 cm, alcoholische Lösung.

Dicke der Flüssigkeits-schichten	Continuirliches Spectrum	Absorptionsstreifen
	1/λ	1/λ
10 mm	3150	—
5, 4, 3, 2 u. 1 mm	3180	—
2 und 1 mm	3200	—
	0.107 g in 100 cm^3	
5 mm	3220	—
4 mm	3300	3300—3820
3 mm	3330	3330—3820
2 mm	3330	3330—3750
1 mm	3360	3360—3550
	0.107 g in 500 cm^3	
4 mm	3920	—
3 mm	4100	—
1 mm	Continuirliches Spectrum bis 4650.	

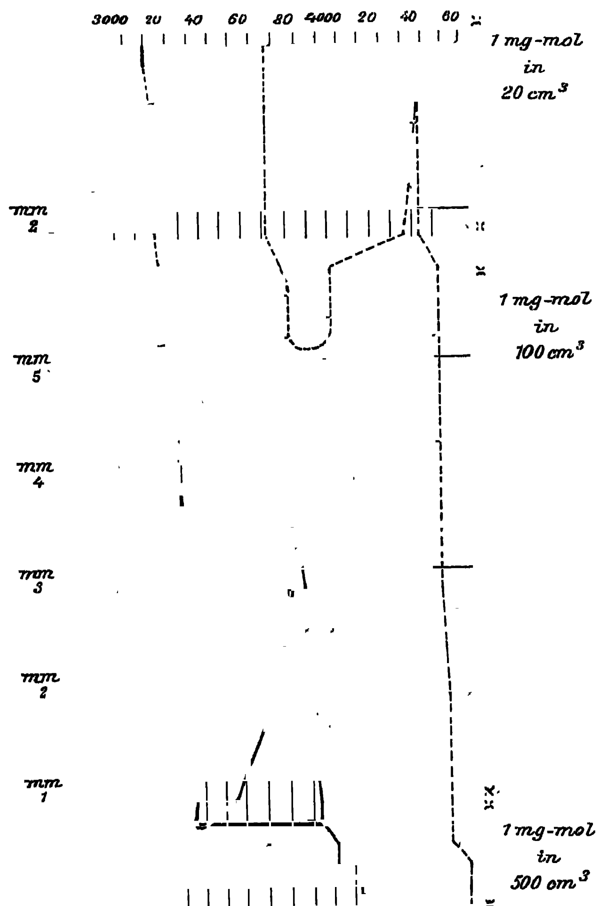


Fig. 36.

Chlorwasserstoffsaures Orthotoluidin. (In Fig. 36 punctirt.) 0.107 g in 20 cm³. Alcoholische Lösung von Salzsäure.

Dicke der Flüssigkeits-schichten	Continuirliches Spectrum	Absorptionsstreifen
	$1/\lambda$	$1/\lambda$
5 und 4 mm	3359	—
3 mm	3701	3701—4426.7
2 mm	3701	3701—4331
1 mm	3768	3768—4547.5 Absorption schwach
0.107 g in 100 cm³ alcoholische Lösung von Salzsäure.		
5 mm	Dasselbe wie bei 1 mm oben.	
4 mm	4547.5	—
2 und 1 mm	Continuirliches Spectrum bis $1/\lambda$ 4566 aber schwach.	
0.107 g in 500 cm³.		
5 bis 1 mm	Continuirliches Spectrum bis $1/\lambda$ 4660.	

139. 11. **Paratoluidin** (Fig. 37). 0.107 g oder 1 mg-Molecel in 20 cm³, alcoholische Lösung.

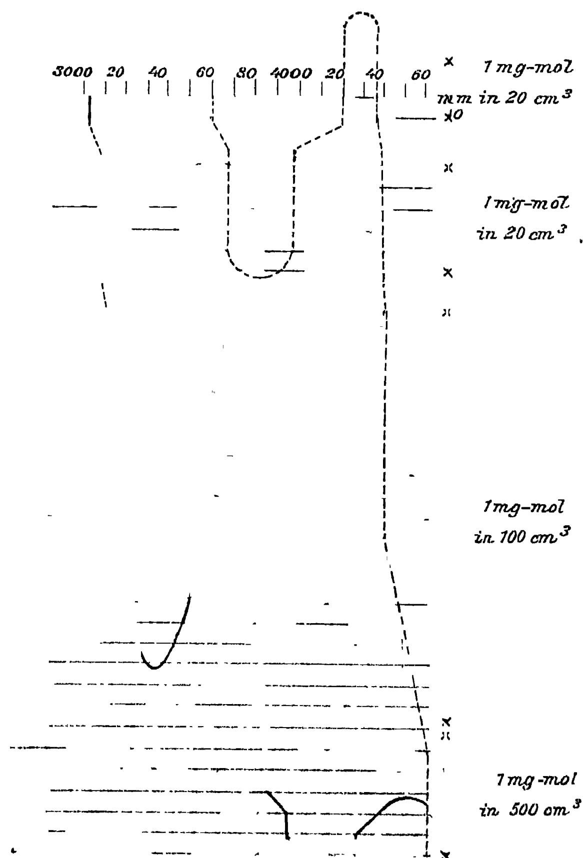


Fig. 37.

Dicke der Flüssigkeitsschichten	Continuirliches Spectrum	Absorptionsstreifen I.	Absorptionsstreifen II.
	1/λ	1/λ	1/λ
5 mm	bis 3080	—	—
4, 3, 2 und 1 mm	3115	—	—
	0.107 g in 100 cm³		
5 mm	3151	3151—3701	—
4 mm	3151	3151—3647	—
3 mm	3270	3270—3647	—
2 mm	3324	3324—3493	—
1 mm	—	unsichtbar	—
	0.107 g in 500 cm³		
5, 4 und 3 mm	3930	—	—
2 mm	3930	—	3930—4547
1 mm	4033	—	4033—4331
	0.107 g in 2500 cm³		
5 mm	—	—	4033—4331
4, 3, 2 u. 1 mm	Spectrum continuirlich aber schwach bis 1/λ 4660		

Chlorwasserstoffsaures Paratoluidin. (In Fig. 37 punctirt.) 0.107 g oder 1 mg-Molecel Paratoluidin in 20 cm³ Alcohol gelöst und mit 20 cm³ einer alcoholischen Lösung von Salzsäure gemischt. Also ein Molecel in 40 cm³.

Dicke der Flüssigkeitsschichten	Continuirliches Spectrum	Absorptionsstreifen
	$1/\lambda$	$1/\lambda$
10 mm	4426	3647—4253
8 mm	4426	3647—4253
6 mm	4426	3701—4020
4 und 2 mm	4474	—

140. 12. **Kresole** (Fig. 38). Orthokresol, $C_6H_4(CH_3)\cdot OH$. 1 : 2. 0.108 g in 20 cm³ Alcohol.

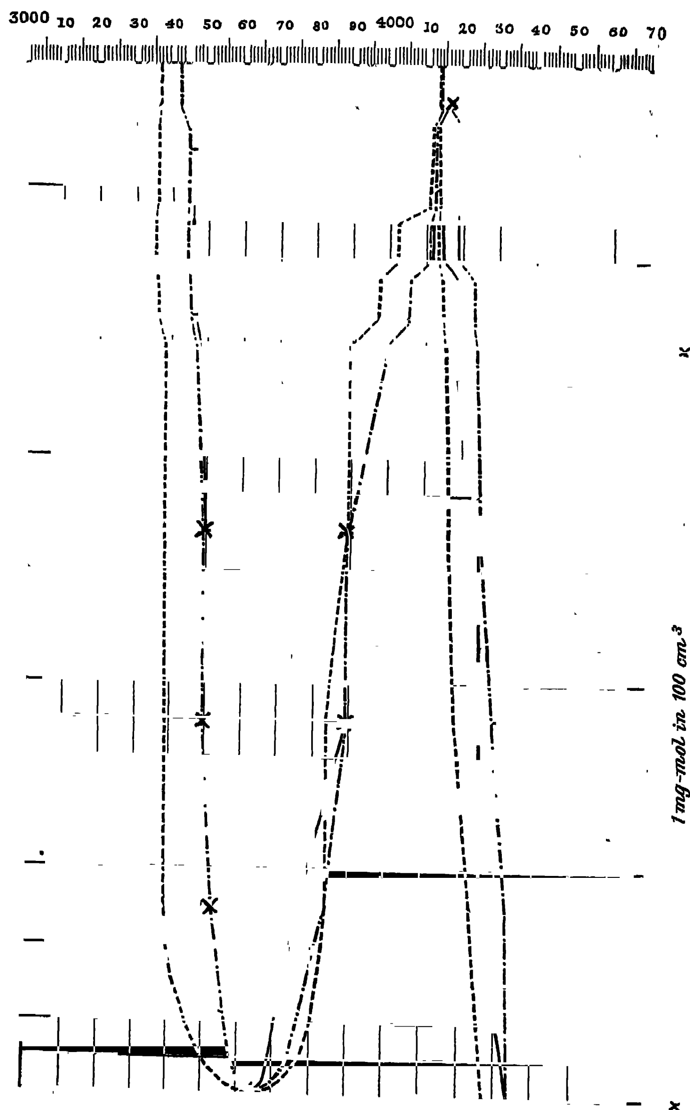


Fig. 38.

Dicke der Flüssigkeits-schichten	Continuirliches Spectrum		Absorptionsstreifen	
	$1/\lambda$	λ	$1/\lambda$ $1/\lambda$	λ λ
5, 4 und 3 mm	3413	2930	3413—4125	2930—2424.3
2 mm	3460	2890.3	3460—4093	2890.3—2444
1 mm	3480	2875	3480—4016	2875—2490
		0.108 g in 100 cm³		
5 mm	3493	2863	3493—4016	2863—2490
4 mm	3493	2863	3493—3890	2863—2568
3 mm	3493	2863	3493—3890	2863—2568
2 mm	3525	2836.5	3525—3832	2836.5—2609
1 mm	3531	2831.5	Absorptionsstreifen noch sichtbar aber schwach.	

Metakresol, $C_6H_4(CH_3)\cdot OH$. 1 : 3. 0.108 g in 20 cm³ Alcohol.

5 mm	3433	2912.5	3433—4125	2912.5 - 2424.3
4, 3 und 2 mm	3460	2890.3	3460—4125	2890.3—2424.3
1 mm	3493	2863	3493—4016	2863—2490.5
		0.108 g in 100 cm³		
5 mm	3493	2863	3493—3890	2863—2568
3 mm	3493	2863	3493—2832	2863.5—2609
2 mm	3525	2836.5	3525—3768	2863.5—2653
1 mm	3531	2836.5	—	—

Parakresol, $C_6H_4(CH_3)\cdot OH$. 1 : 4. 0.108 g in 20 cm³ Alcohol.

5 und 4 mm	3359	2976.5	3359—4125	2976.5—2424.3
3 und 2 mm	3359	2976.5	3359—4016	2976.5—2490.5
1 mm	3392	2948	3392—3890	2498—2658
		0.108 g in 100 cm³		
5 und 4 mm	3392	2948	3392 - 3890	2948—2658
3 und 2 mm	3392	2948	3392—3832	2948—2609
1 mm	3426	2918.5	—	—

141. 13. **Dioxybenzole** (Fig. 39). Pyrocatechin. Ortho, $C_6H_4(OH)_2$ 1 : 2. 0.110 g in 20 cm³, wässrige Lösung.

Dicke der Flüssigkeits-schichten	Continuirliches Spectrum		Absorptionsstreifen	
	$1/\lambda$	λ	$1/\lambda$ $1/\lambda$	λ λ
5 mm	3399	2492	—	—
4 mm	3413	2930	—	—
3 mm	3426	2918.5	—	—
2 mm	3439	2906.5	3439—4125	2906.5—2424.5
1 mm	3460	2890.3	3460—4016	2890.3—2490.5
		0.110 g in 100 cm³		
5 mm	3460	2890.3	3460—4016	2890.3—2490.5
4 mm	3460	2890.3	3460—3890	2890.3—2568
3 mm	3507	2852.3	3507—3890	2852.3—2568
2 mm	3507	2852.3	3507—3832	2852.3 2609
1 mm	3531	2831.5	3531—3768	2831.5—2653
		0.110 g in 500 cm³		
5 mm	3531	2831.5	3531—3768	—
4 mm	3531	2831.5	—	—

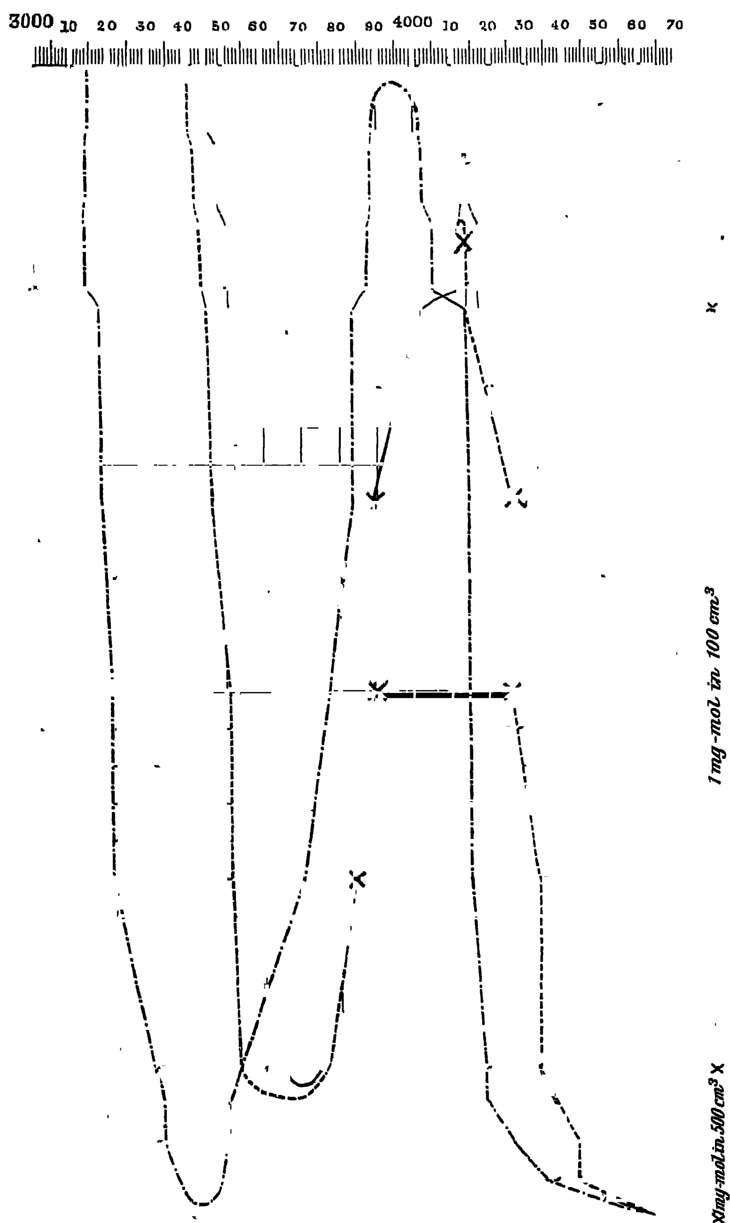


Fig. 39.

Resorcin. Meta, $C_6H_4(OH)_2$ 1 : 3. 0.110 g in 20 cm³ wässrige Lösung.

Dicke der Flüssigkeitsschichten	Continuirliches Spectrum		Absorptionsstreifen	
	1/λ	λ	1/λ	λ
5 und 4 mm	3466	2885	—	—
3 mm	3487	2869	3487—4125	2869—2424.3
2 mm	3507	2852.3	3507—4125	2852.3—2424.3
1 mm	3507	2852.3	3507—4016	2852.3—2490.5

Dicke der Flüssigkeitsschichten	Continuirliches Spectrum		Absorptionsstreifen	
		0.110 g in 100 cm³		
	1/λ	λ	1/λ	λ
5 mm	3507	2852.3	3507—4016	2852.3—2490.5
4 mm	3531	2831.5	3531—3890	2831.5—2568
3 mm	3531	2831.5	3531—3890	2831.5—2568
2 mm	3537	2826.5	3537—3832	2826.5—2609
1 mm	3537	2826.5	3647—3768	2740 —2653

Hydrochinon. Para. $C_6H_4(OH)_2$ 1 : 4. 0.110 g in 20 cm³, alcoholische Lösung.

5 mm	3151	3171	—	—
4 mm	3151	3171	3151—3890	3171—2568
3 mm	3151	3171	3151—3890	3171—2568
1 mm	3187	3140	3187—3832	3140—2690
		0.110 g in 100 cm³		
5 mm	3187	3140	3187—3832	3140—2690
4 mm	3187	3140	3187—3832	3140—2690
3 mm	3194	3130	3194—3768	3130—2653
2 mm	3194	3130	3194—3701	3130—2701
1 mm	3221	3104.5	3221—3647	3104.5—2740
		0.110 g in 500 cm³		
5 mm	3297	3033	3297—3531	3033—2831.5
4 mm	3320	3014	3320—3500	3014—2857.5
3 mm	3320	3014	3320—3500	3014—2857.5
2 mm	3359	2976.5	3359—3493	2976.5—2863

142. 14. **Oxybenzoësäuren** (Fig. 40). — Natürliche Salicylsäure $C_6H_4(OH)\cdot COOH$. 1 : 2. 0.138 g in 200 cm³ Alcohol.

Dicke der Flüssigkeitsschichten	Continuirliches Spectrum		Absorptionsstreifen I	
	1/λ	λ	1/λ	λ
5 mm bis	2986.5	3348.5	—	—
3 mm	3008.5	3324	—	—
2 mm	3008.5	3324	3008.5—3826	3324—2613
1 mm	3008.5	3324	3008.5—3757	3324—2662
		0.138 g in 100 cm³ Alcohol		
5 mm	3008.5	3324	3008.5—3757	3324—2662
4 mm	3044	3283	3004—3641	3283—2744.5
3 mm	3066	3261	3066—3641	3261—2744.5
2 mm	3066	3261	3066—3641	3261—2744.5
1 mm	3080	3245.5	3080—3525	3245.5—2836.5
		0.138 g in 500 ³cm		
5 mm	3080	3245.5	3080—3525	3245.5—2836.5
4 mm	3151	3171	3151—3494	3171—2863
				Absorptionsstreifen II
		0.138 g in 2500 cm³		
5 mm	4130	2421	4130—4326	2421—2313
4 mm	4130	2421	4130—4243	2421—2358

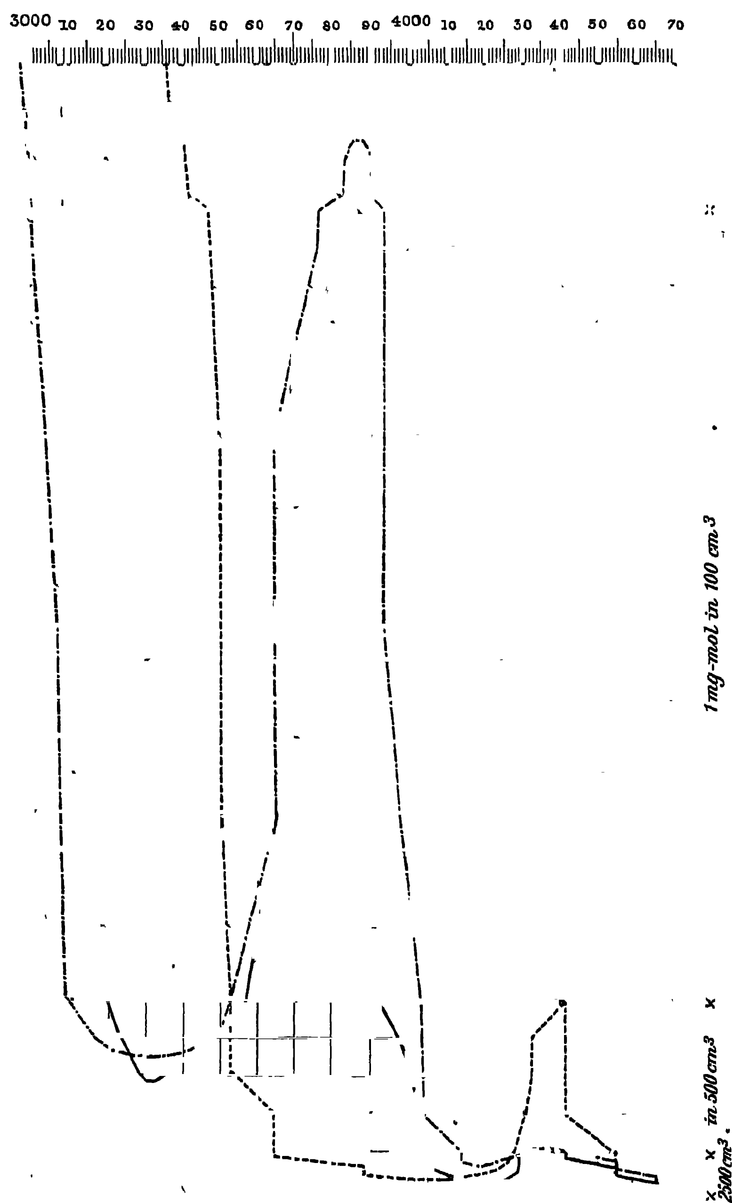


Fig. 40.

Metoxybenzoësäure, $C_6H_4(OH)COOH$. 1 : 3. 0.138 g in 20 cm³, alcoholische Lösung.

Dicke der Flüssigkeits-schichten	Continuirliches Spectrum		Absorptionsstreifen	
	1/λ	λ	1/λ	λ
5, 4 und 3 mm bis	3080	3245.5	—	—
1 mm	3080	3245.5	3080—3826	3245—2613

Dicke der Flüssigkeits-schichten	Continuirliches Spectrum		Absorptionsstreifen	
		0.138 g in 100 cm³		
	1/λ	λ	1/λ	λ
5 mm	3080	3245.5	3080—3826	3245—2613
4, 3 und 2 mm	3115	3208	3115—3641	3208—2744.5
1 mm	3187	3140	3187—3568	3140—2802.5
		0.138 g in 500 cm³		
5 mm	3187	3140	3188—3568	3140—2802.5
4 mm	3221	3104.5	3221—3494	3104—2863
3 mm	3270	3059	3270—3359	3059—2976.5
2 mm	4028	2482.5	—	—
1 mm	4055	2466	4055—4311	2466—2321
		0.138 g in 2500 cm³		
5 und 4 mm	4055	2466	4055 4311	2466—2321
3 mm	4055	2466	4055—4297	2466—2329
2 mm	4082	2450	4082—4297	2450—2329
1 mm	Continuirliches Spectrum bis 1/λ 4658 oder λ 2148.5			

Paroxybenzoesäure. $C_6H_4 \cdot (OH) \cdot COOH$. 1 : 4. 0.138 g in 20 cm³, alcoholische Lösung.

5 und 4 mm	3359	2976.5	—	—
3 mm	3392	2949	—	—
2 mm	3426	2918.5	—	—
1 mm	3480	2875	—	—
		0.138 g in 100 cm³		
5 mm	3480	2875	—	—
4, 3 und 2 mm	3500	2857.5	—	—
1 mm	3525	2836.5	3525—4415	2836.5—2265
		0.138 g in 500 cm³		
4 und 3 mm	3525	2836.5	3525—4326	2836—2313
2 mm	3641	2744.5	3641—4306	2744.5 2323.5
1 mm	3641	2744.5	3641—4297	2744.5—2329
		0.138 g in 2500 cm³		
5 und 4 mm	3641	2744.5	3641—4297	2744.5—2329
3 mm	3885	2572	3885—4297	2572—2329
2 mm	3885	2572	3885—4179	2572—2329
1 mm	Continuirliches Spectrum bis 1/λ 4658 oder λ 2148.5.			

Resultate.

143. 1. Aromatische Kohlenwasserstoffe: Das Absorptionsspectrum von Benzol zeigt 6 Absorptionsbanden, das von Naphtalin 4.

2. Aromatische tertiäre Basen und ihre Salze: Der Unterschied zwischen der Schwingungsart der Base, der Säure und des Salzes ist sehr deutlich; die Schwingungsamplitüde ist beim Salz viel geringer, als bei der Base. Pyridin und sein Hydrochlorid, Dipyridin und Picolin zeigen je ein Absorptionsband. Zwei Proben von Chinolin, das eine aus Theer erhalten, das andere synthetisch nach Skraup dargestellt, gaben identische Absorption mit drei Bändern.

Die Polymerisation von Pyridin ändert nicht die Form der Absorptionscurve, aber die Stärke der Absorption ist sehr vermehrt. Derselbe Unterschied zeigt sich bei den Terpenen mit der Formel $C_{10}H_{16}$ und den Sesquiterpenen $C_{15}H_{24}$, obgleich hier keine Bänder vorhanden sind.

3. Additionsproducte von tertiären Basen und Salzen. — Piperidin hat kein selectives Absorptionsvermögen, wie aus dem Verhalten von Benzolhexachlorid vorhergesagt war. Andererseits hat Tetrahydrochinolin ein solches, sein Spectrum besitzt ein Band.

4. Primäre und secundäre aromatische Basen oder Amidoderivate und ihre Salze. — Sowohl Ortho- als Para-Toluidin und ihre Hydrochloride zeigen ein Absorptionsband.

5. Das Spectrum von Ortho- und Meta-Xylol haben einen Absorptionsstreif, das von Paraxylol zwei. Da diese Substanzen, abweichend von den früher untersuchten isomeren Körpern, frei von Sauerstoff sind, geben sie das Mittel, zu untersuchen, welchen Einfluss die blosse Lagenänderung der drei CH_3-Gruppen in diesen Xylolen und der NH_2- und CH_3-Gruppe in den Toluidinen hat. Die von der Curve eingeschlossene Fläche ist am kleinsten bei Metaxylol, dann folgt Orthoxylol, am grössten ist sie bei Paraxylol.

Aus diesen Untersuchungen wurden folgende Schlüsse gezogen:

1. Wenn ein N-Atom für ein C-Atom im Benzol- oder Naphtalinkern eingeführt wird, bleibt die Fähigkeit selectiver Absorption erhalten.

Dasselbe war schon aus dem Verhalten von Picolin gefolgert.

2. Wenn die Condensation von C und N in dem Molecel eines benzolartigen Körpers durch die Addition von H zu jedem C oder N verändert wird ist die Fähigkeit selectiver Absorption vernichtet.

3. Wenn die Condensation von C in Chinolin durch die Vereinigung mit vier H-Atomen verändert ist, wird die Intensität der selectiven Absorption geschwächt, aber nicht vernichtet.

4. Moleceln von Verbindungen, d. h. Moleceln, welche aus verschiedenartigen Atomen bestehen, schwingen als ganze Einheiten, und die Grundschwingungen veranlassen secundäre Schwingungen, die in keiner sichtbaren Beziehung zu den chemischen Componenten des Molecels stehen, mögen dies Atome oder kleinere Moleceln sein.[1])

Die Untersuchung dreier isomerer Kresole, Dioxybenzole und Oxybenzoësäuren führte nicht zur Entdeckung irgend welcher Anzeigen in den Curven der molecularen Schwingung, die auf die Lagerung der substituirten Hydroxyle im Benzolring hindeuten könnten; aber zweifellos ist die Fläche, welche von der Absorptionscurve eingeschlossen wird, bei allen drei Reihen

1) Dieser Schluss ist richtig für substituirte Kohlenstoffverbindungen, gilt aber nicht allgemein für wässrige Lösungen von Metallsalzen. Es hat sich gezeigt, dass ein für Salpetersäure characteristisches Absorptionsband bei vielen Metallnitraten auftritt, wenn die Verdünnung über 1 g-Molecel in 20 Litern geht. Siehe W. N. Hartley, The absorption spectra of metallic nitrates. Part. II. J. chem. Soc. **83.** p. 221—246 (1903).

grösser bei den Para-Derivaten, als bei den Ortho- und Meta-Isomeren, die nur wenig von einander verschieden sind. Ein ähnlicher Unterschied war bei den früher untersuchten Ortho- und Para-Toluidinen und ihren Hydrochloriden kaum zu erkennen.[1])

Die Schwingungszahl des durch ein mg-Molecel durchgelassenen brechbarsten Strahles ist in der folgenden Tabelle angegeben, aber diese Zahlen geben natürlich kein Bild der Grösse der Fläche, da bei dieser nicht nur die Breite, sondern auch die Intensität der Absorption berücksichtigt werden muss.

Kresole		Dioxybenzole		Oxybenzoësäuren	
	$\frac{1}{\lambda}$		$\frac{1}{\lambda}$		$\frac{1}{\lambda}$
Meta	3433	Meta	3466	Para	3359
Ortho	3413	Ortho	3399	Meta	3080
Para	3359	Para	3151	Ortho	2986

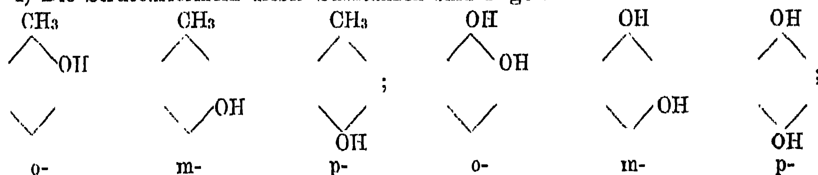
Zum Vergleich sind in den Figg. 38, 39, 40 die molecularen Schwingungscurven gegeben. Die Curven von Salicylsäure[2]) sollen zeigen, dass das hoch gereinigte künstliche Product mit dem identisch war, welches aus Gaultheriaöl dargestellt war.

Bei der Annahme, dass die Absorption, welche irgend eines der drei Isomeren zeigt, ein Maass für seine Schwingungsgeschwindigkeit ist, also auch für die Umwandlung der Energie bei seiner Bildung, kann man sie in folgender Weise ordnen:

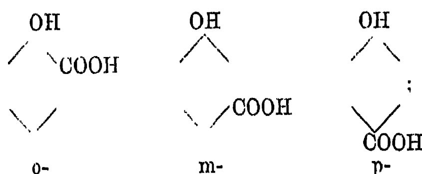
Umwandlung der Energie bei Bildung der

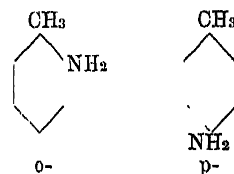
	am schwächsten		am stärksten
Xylole	Para	Meta	Ortho
Kresole	Para	Ortho	Meta
Dioxybenzole	Para	Ortho	Meta
Oxybenzoësäuren	Ortho	Meta	Para

1) Die Structurformeln dieser Substanzen sind folgende:



Kresole Dioxybenzole





CH3 NH2 p-

Oxybenzoesäuren Toluidine

2) W. N. Hartley, Proof of the indentity of natural and artificial salicylic acid. J. chem. Soc. 53. p. 641—663 (1888).

Es ist bemerkenswerth, dass v. Rechenberg[1]) die drei Oxybenzoësäuren nach ihrer Verbrennungswärme ebenso ordnet.

Die Fig. 38 bezieht sich auf die Kresole; Ortho-Kresol ist durch Striche und Punkte, Meta-Kresol durch ausgezogene Linie, Para-Kresol durch punctirte Linie dargestellt. Die beiden ersten Curven fallen in den mit χ bezeichneten Puncten zusammen.

In Fig. 39 gilt die Curve aus Punkten und Strichen für Hydrochinon, die punctirte für Pyrocatechin, die ausgezogene für Resorcin.

In Fig. 40 gilt die Curve aus Punkten und Strichen für natürliche Salicylsäure, die ausgezogene für Metoxybenzoësäure, die punctirte für Paroxybenzoësäure.

144. Ganz kürzlich hat Magini[2]) die ultravioletten Spectra der Dihydroxybenzole und Oxybenzoësäuren untersucht, ferner Amidobenzoë- und Phtalsäuren. Alle diese Substanzen zeigen starke Absorption mit deutlichen Banden. Bei den Amidobenzoësäuren liegen sie mehr nach dem sichtbaren Spectrum zu, als bei den Oxybenzoësäuren, was der Einführung der NH_2-Gruppe zuzuschreiben ist; eine ähnliche Verschiebung bringt die Substitution einer Carboxylgruppe statt einer Hydroxylgruppe hervor. Die Einführung eines zweiten Carboxyls in den Ring scheint den Einfluss des ersten bedeutend zu vermehren, wie auch schon Hartley und Huntington fanden. Ordnet man die Isomeren nach wachsender Absorption, so folgen sich: Ortho, Meta, Para; Ortho und Meta sind sehr ähnlich, die Paraverbindung aber hat besonders starke Absorption. Im Allgemeinen hat die Lage einer einzelnen Gruppe einen deutlichen Einfluss auf die Absorption im Ultraviolett, die Absorptionsfähigkeit ist daher keine additive Eigenschaft, wie Spring[3]) aus Beobachtungen im sichtbaren Spectrum geschlossen hat.

145. Thiophen, Pyrol, Furfuran und einige der wichtigeren Furfuranderivate enthalten einen heterocyclischen geschlossenen Ring; jede dieser Verbindungen besitzt zwei Paare doppelt gebundener Kohlenstoffatome, während die Kette durch ein anderes mehrwerthiges Element geschlossen wird. Es liess sich bei diesen Körpern keine Spur discontinuirlicher Absorption entdecken, wie sie Benzol, Pyridin u. s. w. zeigen. Daher schien es wichtig, 2,5 Dimethylpyrazin zu untersuchen, da hier nicht nur ein C des Benzolringes durch N ersetzt ist, wie bei Pyridin, sondern zwei, wie die Structurformel $N\begin{matrix}\diagup C(CH_3)\cdot CH \\ \diagdown CH:C(CH_3)\end{matrix}\rangle N$ zeigt. Diese Substanz gehört also zu einer noch nicht untersuchten Gruppe.

1) J. v. Rechenberg, J. f. pract. Chem. **130**. p. 1—45 (1880).

2) R. Magini, Rend. R. Acc. dei Lincei (5) **12**. p. 87—95, 260—267, 297—304, 356—363 (1903).

3) W. Spring, Sur le spectre d'absorption de quelques corps organiques incolores et ses relations avec la structure moléculaire. Bull. Acc. Belg. (3) **33**. p. 165—195 (1897).

4) W. N. Hartley and J. J. Dobbie, The ultraviolet absorption spectra of some closed chain carbon compounds. J. chem. soc. **73**. p. 598—606 (1898).

Nach der Analogie seiner Constitution mit der von Pyridin wurde vermuthet, dass es deutlich selective Absorption zeigen werde, und das bestätigte sich.

Ein Hauptgrund für die Untersuchung dieser Substanz war folgender: während Pyridin die Gruppe ·C:N· einmal in dem Benzolring enthält, enthält Dimethylpyrazin sie zweimal, und die ursprünglich vorgeschlagene Formel für

Cyanursäure enthält sie dreimal:

```
        H
        O
        C—N
      ⁄      ⟍
    N          COH
      ⟍      ⁄
        C═N
        O
        H
```

Wenn letztere Formel für die Säure und ihre Ester richtig wäre, sollte man erwarten, dass sie ein mächtiges Absorptionsband zeigt, stärker als das von Pyrazin, ebenso wie das von Pyrazin stärker ist, als das von Pyridin. Aber aus der reichhaltigen Erfahrung über das Verhalten derartiger Substanzen wurde geschlossen, dass Cyanursäure diese Structur gar nicht besitzt, sondern ihr Ring aus drei Gruppen ·N·C:O zusammengesetzt ist (N mit H); diese Art der Bindung ähnelt der von Hydropyridin oder einer aromatischen Gruppe, in welcher C ersetzt ist durch N. Dann würde es keine selective Absorption haben können.

In der That[1]) hat 2:5-Dimethylpyrazin eine starke Absorption, das Band ist breiter und verträgt stärkere Verdünnung als das von Pyridin. Die Messungsresultate sind in der Fig. 41 dargestellt.

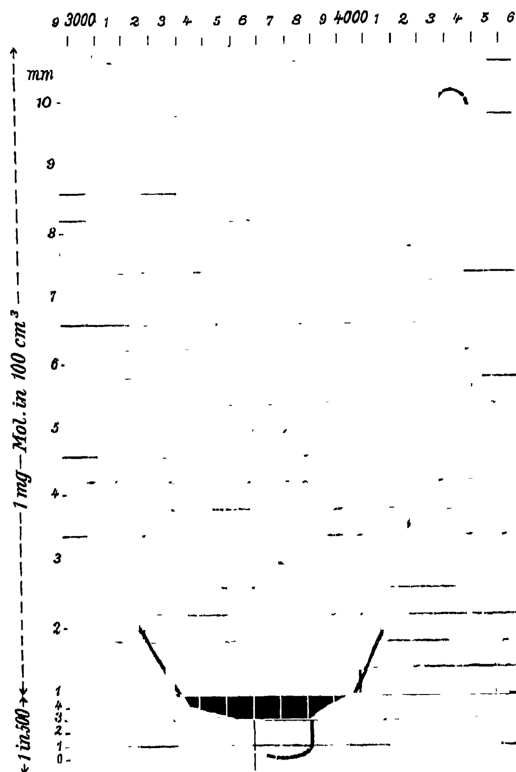


Fig. 41.

Piperidin, Hexachlorbenzol, Tetrahydrobenzol, Diketohexamethylen und reines Hexamethylen zeigen keine Bänder, sondern nur continuirliche Absorption.

1) W. N. Hartley and J. J. Dobbie, Ultraviolet absorption spectra of some closed chain carbon compounds. Part. II. Dimethylpyrazine, Hexamethylene and Tetrahydrobenzene J. chem. soc. 77. p. 846—850 (1900).

Mit Rücksicht auf die Breite und Stärke des Absorptionsbandes von Dimethylpyrazin sei bemerkt, dass es die beiden N und auch die beiden Methyle in der Ortho- und Parastellung gegen einander enthält.

146. Es folge hier ein Verzeichniss[1]) der Substanzen — mit Ausschluss der Terpene und der Campherclasse —, welche nur continuirliches Licht durchlassen, in alphabetischer Reihenfolge:

Acetaldoxim $CH_3 \cdot CH:N \cdot OH$
Acetoxim $(CH_3)_2 \cdot C:N \cdot OH$
Acetylen C_2H_2
Aethylamin 33% $NH_2C_2H_5$
Aethylen C_2H_4
„ dichlorid $C_2H_4Cl_2$
„ dibromid $C_2H_4Br_2$
Aethylalcohol C_2H_5OH
„ acetat $CH_3 \cdot COOC_2H_5$
„ butyrat $C_3H_7COOC_2H_5$
„ formiat $HCOOC_2H_5$
„ isocyanat $CO \cdot N \cdot C_2H_5$
„ propionat $C_2H_5COOC_2H_5$
„ valerianat $C_5H_9O_2C_2H_5$
Alanin CH_3 $CH(NH_2)COOH$
Allantoïn $C_4H_6N_4O_3$
Alloxan $CO<{NH-CO \atop NH-CO}>CO$
Allylalcohol $C_3H_5 \cdot OH$
Ameisensäure $H \cdot COOH$
„ Ba-Salz $(HCOO)_2Ba$
Ammoniumhydroxyd $NH_4 \cdot OH$
Amylen C_5H_{10}
Amylacetat $CH_3 \cdot COO$ C_5H_{10}
Amylalcohol $C_5H_{11} \cdot OH$
„ butyrat $C_3H_7 \cdot COOC_5H_{11}$
„ formiat $HCOOC_5H_{11}$
„ propionat $C_2H_5 \cdot COOC_5H_{11}$
Atropin $C_{17}H_{25}NO_3$
Benzol, Additionsproducte von
Benzolhexachlorid $C_6H_6 \cdot Cl_6$
Benzol, Tetrahydro- $C_6H_6 \cdot H_4$
Biuret $C_2H_5N_3O_2$
Buttersäure $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$
„ Ba-Salz $(C_3H_7COO)_2Ba$
„ Na-Salz C_3H_7COONa
iso-Buttersäure $(CH_3)_2:CH \cdot COOH$
iso-Butylacetat $CH_3 \cdot COOC_4H_9$
iso-Butylbutyrat $C_3H_7COOC_4H_9$
iso-Butylformiat $HCOOC_4H_9$
iso-Butylvaleriat $C_5H_9O_2C_4H_9$
Caffeïn $C_8H_{10}N_4O_2$
Campher $C_{10}H_{16}O$
Carbohydrate
Stärke $(C_{10}H_{20}O_{10})_n$
Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$
Glucose $C_6H_{12}O_6$
Cevadin $C_{32}H_{49}NO_9$ (?)
Chloroform $CHCl_3$
Cyan C_2N_2
Cyanursäure $C_3N_3(OH)_3$
iso-Cyanursäure, Methylester von
Cyanursäure, Methylester von
Cyanurchlorid $C_3N_3Cl_3$
Diastase
Diaethylamin $NH(C_2H_5)_2$
Digitalin $C_{29}H_{46}O_{12}$
Diketohexamethylen $CO<{CH_2-CH_2 \atop CH_2-CH_2}>CO$
Dimethylamin $NH(CH_3)_2$
Essigsäure $CH_3 \cdot COOH$
„ Ba-Salz $(CH_3 \cdot COOH)_2Ba$
„ Na-Salz $CH_3 \cdot COONa$
Furfuraldehyd C_4H_3O COH
Furfuramid $(C_4H_3O \cdot CH_3)_3N_2$
Furfuran $CH:CH \diagdown$ / | $\quad$ O / $CH:CH \diagup$
Gelatine
Glycerin $C_3H_5(OH)_3$
Glycol $C_2H_4(OH)_2$
Harnstoff $CO(NH_2)_2$
Heptan C_7H_{16}
Hexamethylen $C_6H_6 \cdot H_6$
Hexan C_6H_{14}
Hippursäure $C_9H_9NO_3$
Hydrocyansäure HCN
Hydroxylaminhydrochlorid $NH_2(OH)HCl$
Hyoscyamin $C_{17}H_{23}NO_3$
Invertase
Isopren C_5H_8
Kaliumcyanat $KCNO$
Leucin $C_6H_{13}NO_2$
Melamin $C_3N_3(NH_2)_3$
Methylamin 33% $NH_2(CH_3)$
„ hydrochlorid CH_3 $NH_2 \cdot HCl$
Methylalcohol $CH_3 \cdot OH$
„ acetat $CH_3 \cdot COOCH_3$

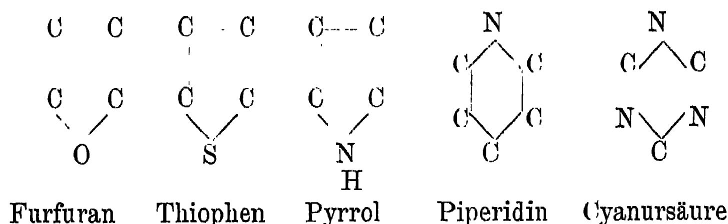
1) Rep. Brit. Ass. 1901. p. 208—240, Absorption spectra and chemical constitution of organic substances.

Methylbutyrat $C_3H_7COOCH_3$
„ cyanurat $C_3N_3(OCH_3)_3$
„ formiat $HCOOCH_3$
„ isocyanat $CONCH_3$
„ isocyanurat $C_3O_3N_3(CH_3)_3$
„ propionat $C_2H_5COOCH_3$
„ valerianat $C_5H_9O_2CH_3$
Narceïn $C_{23}H_{27}NO_8$
Natriumcarbonat Na_2CO_3
„ chlorid $NaCl$
Nicotin $C_{10}H_{14}N_2$
Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$
Octan C_8H_{18}
Octylalcohol $C_8H_{17}\cdot OH$
Oxalsäure $(COOH)_2$
Pikrotoxin $C_{30}H_{34}O_{13}$
Piperidin $C_5H_{11}N$
Propionsäure C_2H_5COOH
„ Ba-Salz $(C_2H_5COO)_2Ba$
Propionsäure Na-Salz C_2H_5COONa
Propylalcohol C_3H_7OH
„ formiat $HCOOC_3H_7$
„ propionat $C_2H_5COOC_3H_7$
„ valerianat $C_5H_9O_2C_3H_7$
Pyromucinsäure $C_4H_3O\ COOH$
Pyrrol (Pyrrolin) $\begin{matrix} CH:CH \\ | \\ CH:CH \end{matrix}\!\!>\!NH$
Serin $C_3H_7NO_3$
Solanin $C_{52}H_{93}NO_{18}$ (?)
Thiophen $\begin{matrix} CH:CH \\ | \\ CH:CH \end{matrix}\!\!>\!S$
Triäthylamin $N(C_2H_5)_3$
Triäthylmelamin $C_3N_6H_3(C_2H_5)_3$
Triäthylisomelamin $C_3N_6H_3(C_2H_5)_3$
Trimethylamin $N(CH_3)_3$
Wasser Sehr durchsichtig.

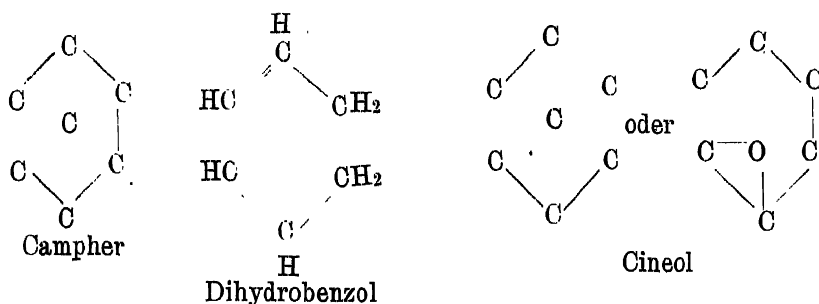
147. Bei der Untersuchung der Absorptionsspectra können wir drei Arten von Körpern unterscheiden: 1. solche, welche das Licht gut durchlassen, am ultravioletten Ende absorbiren und durch Verdünnung leicht durchlässiger gemacht werden. 2. Solche Körper, deren Absorption die gleiche Erscheinung zeigt, aber stärker ist, so dass sie der Verdünnung erheblich mehr widersteht. 3. Körper mit selectiver Absorption; sie haben gleichzeitig viel stärkeres Absorptionsvermögen, d. h. sie haben viel grössere Verdünnung nöthig, damit die Banden erscheinen, und noch viel grössere, bevor sie verschwinden.

Spectra der ersten Art entstehen durch Körper mit offener Kohlenstoffkette, wie die Paraffine –C–, –C–C, Oletine C=C, –C=C–C–C–, Acetylen und Homologe C≡C, C≡C–C–C. Die Substitution an Stelle eines oder mehrerer Wasserstoffatome von Hydroxyl OH, Carboxyl COOH, Methoxyl OCH_3, CO, COH, NH_2, oder von Seitenketten wie CH_3, C_2H_5 u. s. w. ändert nicht den Character des Spectrums, sondern nur das Absorptionsvermögen, welches wächst, wenn C, O oder ein sauerstoffhaltiges Radical eingeführt wird.

Spectra der zweiten Art gehören zu Stoffen, deren C-Atome eine geschlossene Kette bilden; dabei ist es einerlei, ob die Kette homocyclisch oder heterocyclisch ist, z. B.

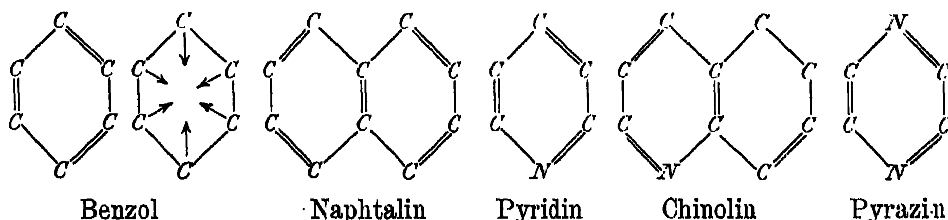


Furfuran Thiophen Pyrrol Piperidin Cyanursäure



Sie besitzen grösseres Absorptionsvermögen, als die Verbindungen mit offener Kette, aber keine Banden. Offenbar ist stärkere Absorption bedingt durch die Ringstructur, nicht nur durch die grössere Zahl von C-Atomen im Molecel.

Die dritte Art der Spectra zeigt Bänder; die entsprechenden Substanzen sind meist nach dem Typus von Benzol, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren u. s. w. gebaut. Aber der Ring kann homocyclisch oder heterocyclisch sein ohne dass dadurch der Character der Spectra geändert wird, z. B.



Wenn wir sagen, dass die homocyclischen Verbindungen wenigstens drei doppelt gebundene Paare von einfach gebundenen C-Atomen besitzen, so können wir die Formel von Kekulé für Benzol als einfachsten Ausdruck ihrer Constitution nehmen. Nehmen wir an, dass jedes Atom mit wenigstens zwei anderen verbunden ist, so kommen wir practisch zur prismatischen Formel von Ladenburg oder ihrem Analogon in der Ebene. Durch die Armstrong-Baeyersche oder centrische Formel lassen sich die physicalischen Bedingungen des Kohlenstoffringes schwer darstellen, weil sie die Thatsache nicht klar zum Ausdruck bringt, dass die C-Atome im Benzolkern viel enger gebunden oder condensirt sind, als bei der hydroaromatischen Gruppe. Die grössere Condensation ergiebt sich aus dem grösseren molecularen Brechungsvermögen der aromatischen Verbindungen und aus dem specifischen Brechungsvermögen des Kohlenstoffs in ihnen. Seitenketten, welche keine selective Absorption ausüben, ändern nicht den Character des Spectrums, sondern erhöhen nur etwas die allgemeine Absorption; Verbindungen mit Nitrosubstitution zeigen im Allgemeinen intensive Absorption.

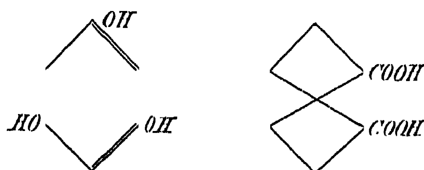
Heterocyclische Verbindungen haben grösseres allgemeines und selectives Absorptionsvermögen als homocyclische.

Es möge hier hervorgehoben werden, dass die bedeutsame Theorie für die Constitution des Benzolringes, welche wir dem Genie von Kekulé ver-

danken, hier zum ersten Mal durch bestimmte physicalische Messungen bestätigt wurde, und dass der geschlossene Ring sich als wirklich bestehend erwies.

Im Hinblick auf diese Bemerkungen seien die Untersuchungen von Brühl[1]) erwähnt. Ein Vergleich der physicalischen Eigenschaften von Benzol, nämlich von Dichte, Brechungsexponent, Molecularvolumen bei 20°, specifischer Dispersion, Molecularrefraction, Moleculardispersion, mit den gleichen Eigenschaften von Dihydrobenzol, Tetrahydrobenzol, Hexahydrobenzol, Hexan, Hexylen, Diallyl, Dipropargyl in welchen Benzol durch $C_6H_6|{=}_3$ dargestellt wird (das Zeichen $|{=}_3$ bedeutet, dass drei doppelt gebundene Kohlenstoffpaare vorhanden sind), $C_6H_8|{=}_2$, $C_6H_{10}|{=}$, C_6H_{12}, C_6H_{14}, $C_6H_{12}|{=}$, $C_6H_{10}|{=}_2$ und $C_6H_6|{\equiv}_2$, ergab eine vollkommene Bestätigung der Formel, durch welche Kekulé die besonderen chemischen Eigenschaften des Benzols als Folgen ihrer Structur dargestellt hatte. „Die von Kekulé aus rein chemischen Argumenten dem Benzol beigelegte Structurformel ist also die einzige, welche, in dem volumetrischen und in dem optischen Thatbestand begründet, auch in thermischem Verhalten Bestätigung findet."

148. Baeyer[2]) glaubt bewiesen zu haben, dass der Benzolkern in zwei Zuständen existiren kann, die als tautomere zu betrachten sind, in dem Sinne, dass jedem einzelnen Derivat eine bestimmte Constitution zukommt, z. B.



Die Freiheit eines Wasserstoffatoms, verschiedene Stellen in einer Verbindung einzunehmen: NH·C:O $\rightleftarrows$ N:C·OH, so dass es in dem einen Falle mit einem Atom N oder C verbunden ist, im andern mit O, veranlasst die Entstehung von Substanzen mit verschiedenem Character, im ersten Falle eines Phenols, im zweiten eines Ketons. Solche Substanzen nennt man tautomer. Nimmt man z. B. eine Verbindung, deren Constitution man durch chemische Reactionen sicher festgestellt zu haben glaubt, und welche zwei isomere Alkylderivate liefert, so entsteht die Frage, ob die vermeintliche Muttersubstanz an Constitution irgend einem der Derivate ähnlich ist. So giebt es zwei Methylderivate von Isatin, deren Constitution durch chemische Reactionen genügend bestimmt ist, aber wir haben keine zweifellosen Beweise dafür, dass Isatin selbst seinen Derivaten ähnlich ist.[3])

---

1) J. Brühl, Neue Beiträge zur Frage nach der Constitution des Benzols. J. f. pract. Chem. (2) **49**. p. 201—294 (1894).

2) A. v. Baeyer, Ann. d. Chem. **269**. p. 145—206 (1892), siehe p. 188.

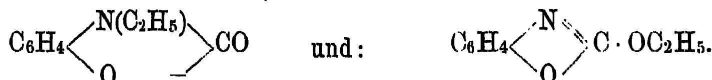
3) W. N. Hartley and J. J. Dobbie, A study of the absorption spectra of isatin, carbostyril und their alkyl derivatives in relation to tautomerism. J. chem. soc. **75**. p. 640—661 (1899).

Die Substitution einer Methyl- oder Aethyl-Gruppe für ein Wasserstoffatom, ohne andere Structuränderung der Substanz, vermehrt nur die allgemeine Absorption ein wenig für jedes dem Molecel zugefügte CH_2 [1]), d. h. das durchgelassene Spectrum wird etwas verkürzt, ohne dass sich der Character der Absorptionscurve ändert; weder vermehrt sich erheblich die Intensität, noch geht allgemeine Absorption in selective über oder umgekehrt.

Die Spectra von Carbostyril und Methylpseudocarbostyril zeigen beide ein Absorptionsband in gleicher Lage, und sind auch in anderer Beziehung fast identisch, nur dass die allgemeine Absorption etwas grösser ist bei Methyl- und Aethyl-Pseudocarbostyril, die gewöhnliche Wirkung der Substitution eines Alkylradicals für Wasserstoff. Das Spectrum von Methylcarbostyril unterscheidet sich merklich von denen des Carbostyril und Methylpseudocarbostyril; das Absorptionsband hat eine andere Lage, ist weniger beständig und weniger intensiv, als bei letzteren, und die allgemeine Absorption ist schwächer. Aehnliche Verhältnisse zeigen sich bei Isatin und seinen Derivaten; das Spectrum von Isatin hat zwei Bänder; das von Methylpseudoisatin ist ihm sehr ähnlich, hat auch zwei Bänder und ungefähr die gleiche allgemeine Absorption. Bei Methylisatin aber findet sich nur ein starkes Absorptionsband.

Die grosse Aehnlichkeit der molecularen Schwingungscurven von Carbostyril und Methyl- und Aethyl-Pseudocarbostyril einerseits, von Isatin und Methylpseudoisatin andererseits, deuten auf identische Constitution, und da das chemische Verhalten von Methylpseudocarbostyril und Methylpseudoisatin diese als Lactame kennzeichnet, so muss dieselbe Constitution auch Carbolstyril und Isatin zugeschrieben werden. Das stimmt mit dem Resultat von Goldschmidt und Meissler [2]), die eine rein chemische Untersuchungsmethode anwandten, und auch mit dem neueren Resultat von Knorr [3]) überein.

Die Substanz o-Oxycarbanil [4]), $C_7H_5O_2N$, und seine Alkylderivate bilden eine Gruppe von Verbindungen, welche in ähnlichem Verhältniss zu einander stehen, wie Isatin, Carbostyril und ihre Alkylderivate. Zwei Aethylderivate von o-Oxycarbanil sind bekannt, deren Structurformeln lauten:



Wie in den vorigen Fällen lässt chemische Untersuchung die Frage nach der Constitution von o-Oxycarbanil unentschieden. Da aber die molecularen Schwingungscurven von o-Oxycarbanil und von dem ersten der genannten Aether fast identisch sind, so hat o-Oxycarbanil dieselbe Structur wie das Lactam oder der Ketonäther. Nimmt man an, die Muttersubstanz in Lösung sei ein Ge-

1) W. N. Hartley and A. H. Huntington, Phil. Trans. **170**, I. p. 257—274 (1879).

2) H. Goldschmidt und A. Meissler, Ber. chem. Ges. **23**. p. 253—280 (1890).

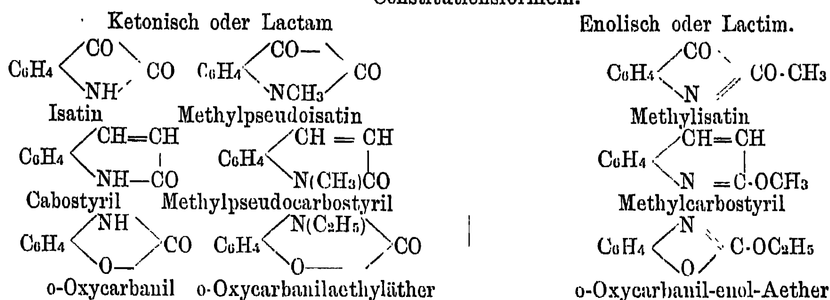
3) L. Knorr, Studien über Tautomerie. Liebig's Ann. **293**. p. 70—120 (1896), siehe p. 81.

4) W. N. Hartley, J. J. Dobbie and Ph. G. Paliatseas, A study of the absorption spectra of o-Oxycarbanil and its Alkyl derivatives in relation to tautomerism. J. chem. soc. **77**. p. 839—845 (1900).

misch zweier tautomerer Formen, so muss die Lactamform stark überwiegen. In der folgenden Tabelle sind diese Resultate zusammengestellt:

Die Muttersubstanz und die Methylderivate mit ähnlicher Constitution· Lactam-Form	Derivate, welche anders constituirt sind, als die Muttersubstanz: Lactim-Form.
Jsatin Methylpseudoisatin	Methylisatin
Carbostyril Methylpseudocarbostyril	Methylcarbostyril
o-Oxycarbanil o-Oxycarbanilaethyläther	o-Oxycarbaniläthyläther.

Constitutionsformeln.



Zum Vergleiche folgen in den Figg. 42, 43, 44 die Curven der drei Substanzen, während man die genauen Messungen in Wellenlängen und Schwingungszahlen in den Originalen oder in den Reports to the British Association für die Jahre 1899 bis 1903, in der chemischen Abtheilung, findet.

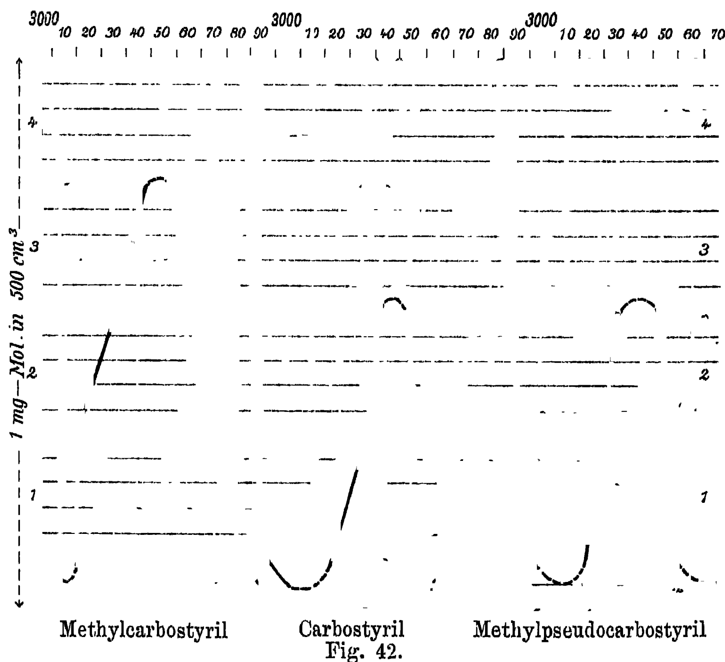


Fig. 42.

Man hat angenommen, dass in solchen Fällen die beiden Formen sich in der Lösung im Gleichgewichtszustand befinden; aber in den eben genannten Fällen müsste die ketonische Form weit überwiegen über die Lactim- oder enolische Form; in den Absorptionscurven findet sich keine Spur der letzteren. Da das chemische Verhalten für die Pseudoderivate die Lactamform ergiebt, muss die Lactamform auch den Muttersubstanzen zugesprochen werden. Aus der Untersuchung ihrer Spectra hat sich ergeben, dass im Allgemeinen die Ketoform beständiger ist, als die Enolform. Dibenzoylmethan ist ketonisch, die tautomere Substanz Oxybenzal-acetophenon enolisch, und in diesem Fall hat die enolische Form grössere Beständigkeit; beide Substanzen geben verschiedene Spectra, und den Uebergang aus der unbeständigen in die beständige Form kann man verfolgen, indem man von Zeit zu Zeit das Spectrum der Lösung photographirt.

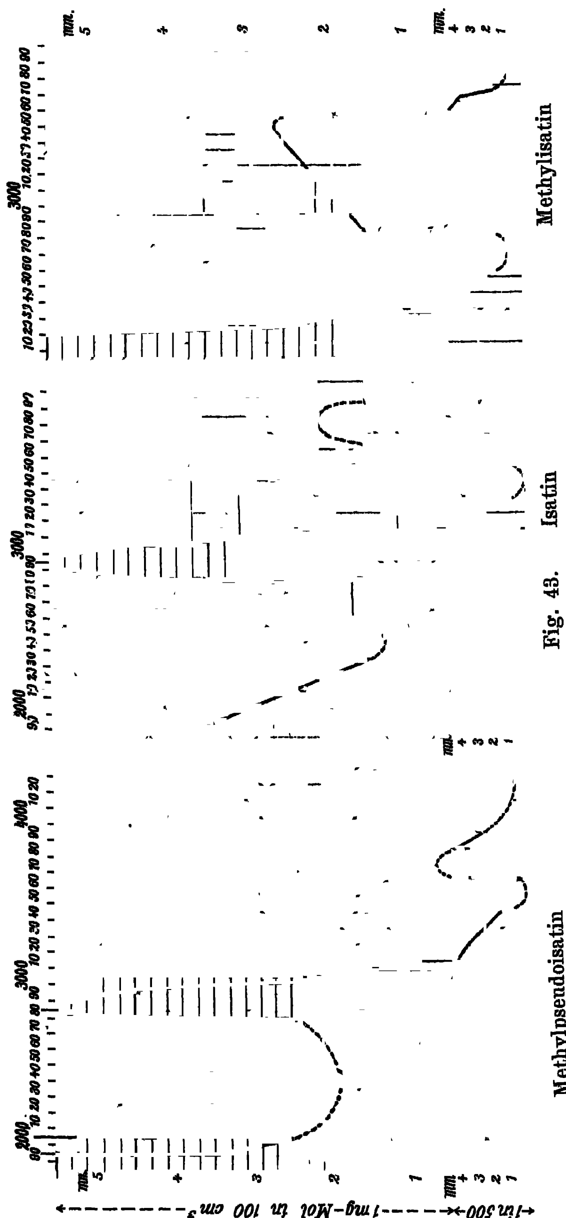


Fig. 43.

Auch die Aethylester von Dibenzoylsuccinsäure sind hier von Interesse. Drei von den 13 möglichen Isomeren sind bekannt und ihre Spectra wurden untersucht. Knorr[1]) hat Formeln für Körper gegeben, welche er α-, β- und γ-Ester nennt; zwei von ihnen, β und γ, geben identische Absorptionscurven; sie sind von ketonischer Form, der Structur nach identisch, der Configuration nach verschieden, sie sind stereo-isomer. Die Curve des α-Ester ist ganz ver-

1) L. Knorr, Liebigs Ann. 293. p. 70—120 (1896).

schieden von der der beiden andern. Die α-Verbindung ist von enolischer Form und ändert sich von selbst bei gewöhnlicher Temperatur in die ketonische Form, ein Beweis, dass letztere stabiler ist. Man konnte den Uebergang verfolgen, und schon nach drei Stunden war das Absorptionsband des enolischen Esters fast verschwunden; nach drei Wochen war die Umformung vollständig, der α-Ester zeigte dieselbe Curve, wie die β- und γ-Form. (Siehe Fig. 46 und 47.)

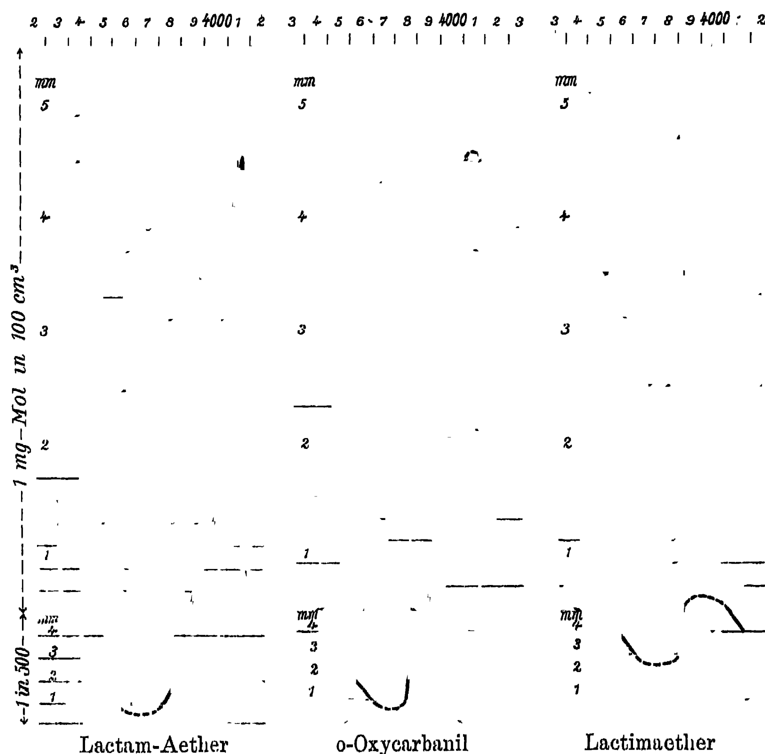


Fig. 44.

Ein anderes interessantes Beispiel bildet Phloroglucin; auf chemischem Wege liess sich nicht entscheiden, ob die Sauerstoffatome in enolischen oder ketonischen Gruppen vorhanden sind; einigen Substanzen gegenüber verhält es sich als Phenol, gegen andere als Keton. Auch war es zweifelhaft, ob verschiedene Präparate die gleiche Constitution haben, und ob vielleicht zwei isomere Formen in gleicher Menge vorhanden sind. Da aber fünf aus verschiedenem Material und auf verschiedene Weise hergestellte Proben genau die gleiche Curve gaben, war entschieden, dass es nur eine Form giebt. Wenn die Constitution die eines Trihydroxybenzol oder Phenol ist, so muss der Trimethyläther eine der Muttersubstanz ähnliche Curve geben, und diese muss im Allgemeinen den Curven von Pyrogallol und Phenol ähnlich sein. Beides erwies sich als richtig. — Wenn andererseits die Constitution von Phloroglucin von der ketonischen Form wäre, so müssten die Curven ähnlich sein der des ähnlich constituirten Diketohexamethylen, welches keine Bänder zeigt.

Aber das war nicht der Fall. Daher muss man schliessen, dass Phloroglucin enolische Form hat, und da das Trimethylderivat die gleiche Curve zeigt, kann man nicht annehmen, dass Phloroglucin in Lösung erhebliche Mengen einer Substanz mit ketonischer Structur enthält.

Schliesslich kann man mit Bezug auf Tautomerie als durch physicalische Messungen und chemische Reactionen erwiesen annehmen, 1. dass kein „wanderndes" H-Atom nachgewiesen ist als characteristisch für Substanzen mit Tautomerie. 2. Lösungen von tautomeren Substanzen enthalten nicht gleiche Mengen beider Formen im Gleichgewicht, sondern wenn beide vorhanden sind, überwiegt die eine so sehr, dass von der andern nichts zu finden ist. 3. Manche Substanzen ändern sich freiwillig und sehr schnell nach der Lösung. 4. Die Substanzen gehen aus einer Form in die andere über unter dem Einfluss verschiedener Reagentien, wie z. B. nach Dobbie und Lauder Cotarnin bei Gegenwart von Methylalcohol oder kaustischem Natron, oder bei Gegenwart von Kaliumcyanid; es scheint, dass dabei bald die eine, bald die andere Form stabiler ist, und diese bildet sich dann.

149. Die Absorptionsspectra von Dibenzoylmethan und α-Oxybenzalacetophenon. Diese Substanzen, welche Hartley und Dob-

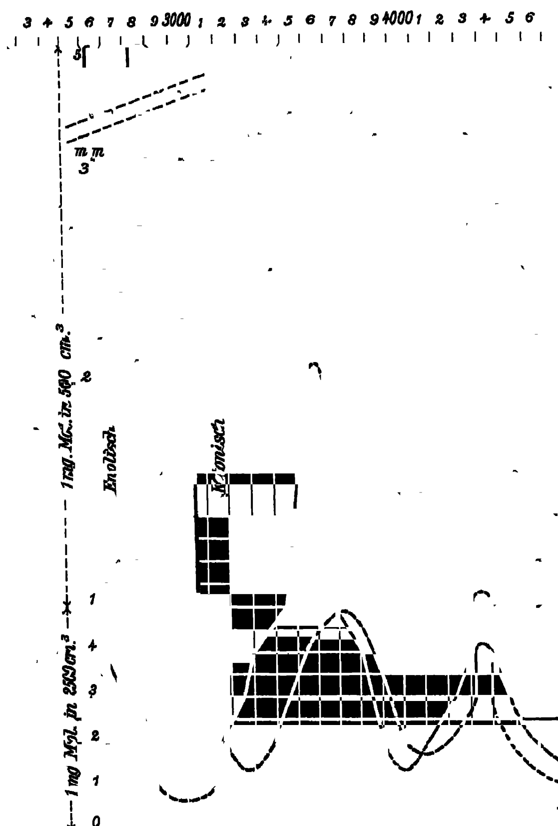
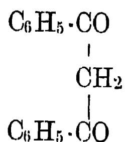
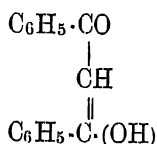


Fig. 45.

bie[1]) prüften, sind in derselben Weise verwandt, wie Knorrs Dibenzoylsuccinester. Ihre Constitution stellen folgende Formeln dar:





Dibenzoylmethan, Schm. P. 77—78° ketonisch — α-Oxybenzalacetophenon, Schm. P. 77—78° enolisch

Die enolische Form ist in diesem Fall die stabilere, und die ketonische geht bei Zusatz einer Säure schnell in sie über. Bei den Dibenzoylsuccinestern ist es umgekehrt. Aus den in Fig. 45 dargestellten Curven ersieht man, dass beide Substanzen deutliche Bänder haben, und dass, wie bei Knorrs Estern

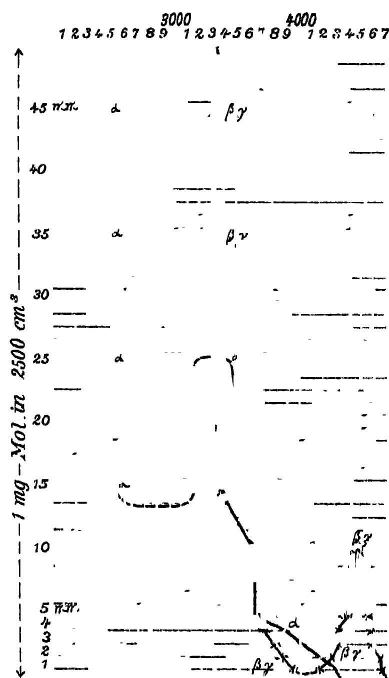


Fig. 46.

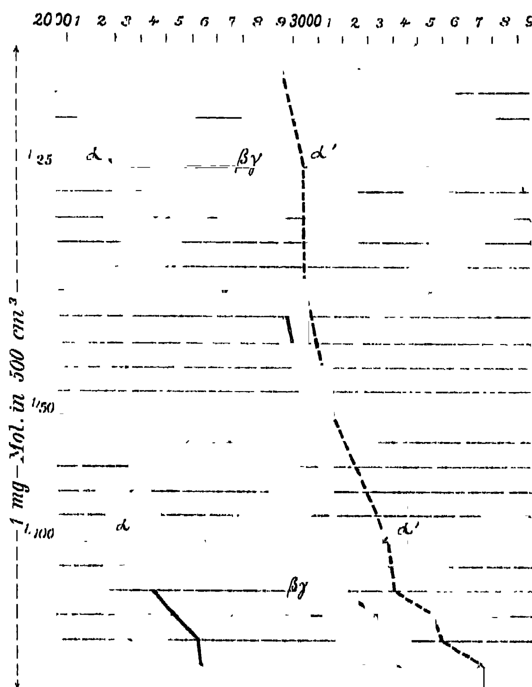


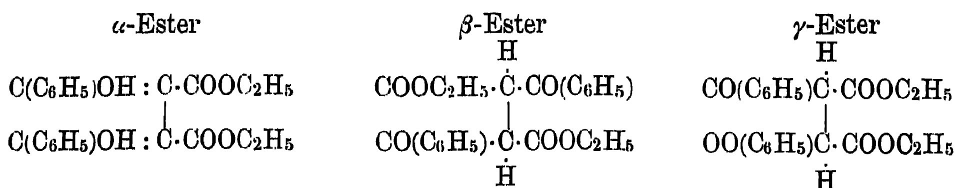
Fig. 47.

die enolische Form stärkere allgemeine Absorption ausübt. Die Umwandlung der weniger stabilen Form liess sich auch hier verfolgen, indem zeitweise eine Photographie des Spectrums der angesäuerten Lösung aufgenommen wurde.

Die beiden folgenden Fig. 46 und 47 beziehen sich auf Aethyl-α-, β- und γ-Dibenzoylsuccinate. Ihre Structurformeln sind:

---

1) W. N. Hartley and J. J. Dobbie, Spectrographic studies in tautomerism. The absorption curves of the ethyl esters of dibenzoylsuccinic acid. J. chem. soc. **77**. p. 498—509 (1900).



Die Spectra der alcoholischen Lösungen bestätigen vollkommen die von Knorr auf chemischem Wege gewonnenen Schlüsse. In der Fig. 47 gilt α und α^1 für den α-Ester, wenn frisch bereitet und nach 3 Wochen; die Curven des β- und γ-Esters sind identisch.

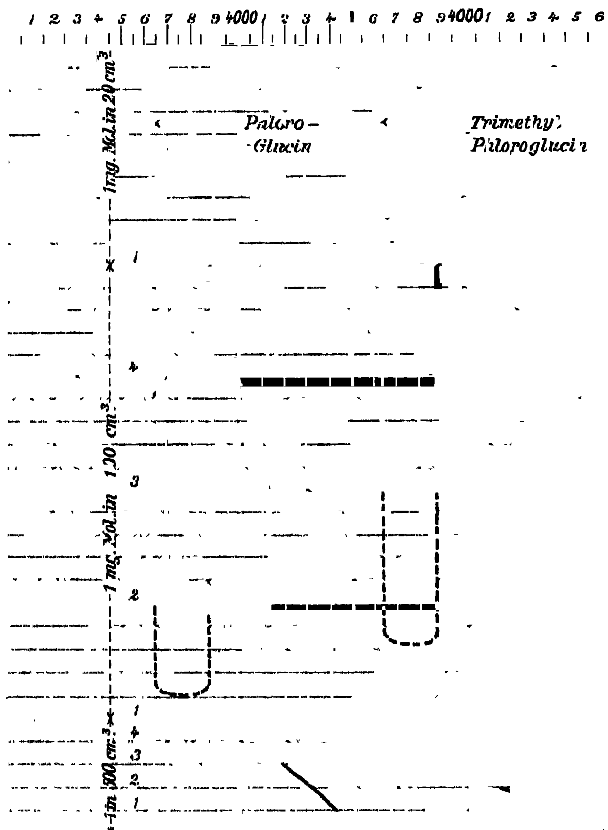
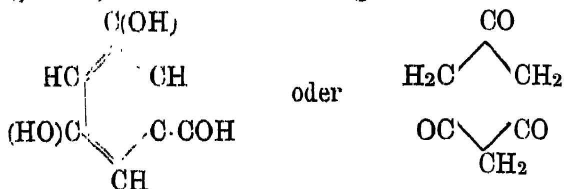


Fig. 48.

Für Phloroglucin[1]) sind die beiden möglichen Formen:



1) W. N. Hartley, J. J. Dobbie and A. Lauder, Rep. Brit. Ass. 1902.

Die molecularen Schwingungscurven sprechen für die erste Formel, wie aus den Figg. 48 und 49 ersichtlich ist. Die zweite giebt zum Vergleich Pyrogallol und Phenol.

151. Absorptionsspectra der Alkaloide.

Das Absorptionsspectrum der Alkaloide zu untersuchen hat nicht nur darum Interesse, weil man damit ein Mittel gewinnt, sie zu erkennen, zu entdecken und ihre Menge zu schätzen, sondern auch weil man dadurch etwas über ihre chemische Constitution erfahren kann. Die erste Experimentaluntersuchung wurde veranlasst durch einen Process gegen einen englischen Arzt, G. H. Lamson, wegen Vergiftung durch Aconitin im Jahre 1882.

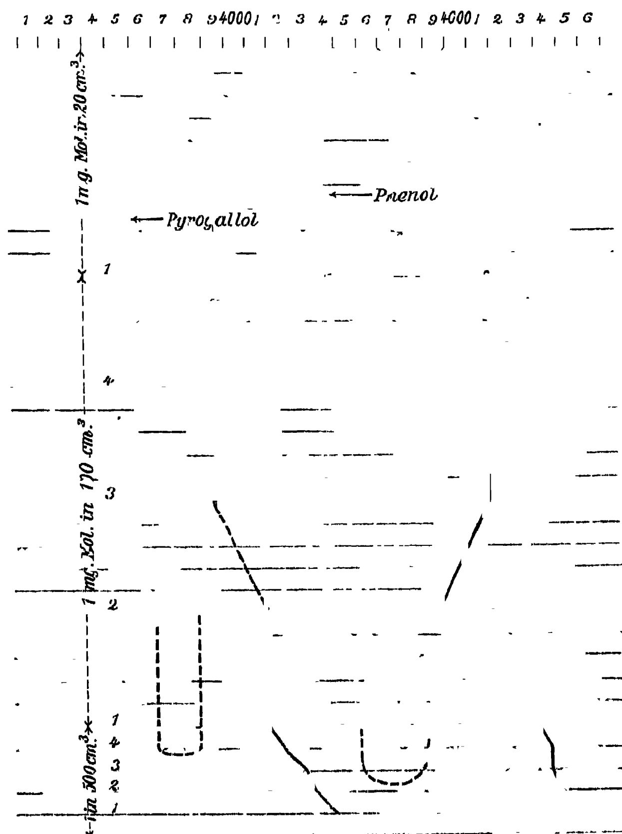


Fig. 49.

Jede physicalische Methode, die gestattete wirkliche Messungen an diesen gefährlichen Körpern auszuführen, wurde wichtig. Nun haben fast alle wirksamen Alkaloide eine complicirte chemische Constitution, und jedes complicirte Molecel, welches Kohlenstoff in gewisser Condensation enthält, zeigt ein bestimmtes Absorptionsspectrum im Ultraviolett, wobei meist die Absorptionscurve eigenartig, manchmal höchst characteristisch ist. Nur geringe Mengen sind nöthig, um ihre Spectra zu messen und solche Curven zu erhalten.

Alle Alkaloide, welche von benzolartigen Kohlenwasserstoffen stammen, oder von tertiären Basen der heterocyclischen Form, wie Pyridin, Chinolin oder von Phenanthren, zeigen im Spectrum ihren Ursprung an.

Wenn die Constitution einer Gruppe von Alkaloiden unbekannt ist, so werden gleiche Gewichte statt molecularer Mengen in Alcohol oder einem anderen Mittel gelöst. Die so erhaltenen Curven sind dann Absorptionscurven, nicht moleculare Schwingungscurven. Obgleich die Menge der Substanz in allen Lösungen die gleiche ist, ist es nicht schwer zu erkennen, wann die Formel

einer Substanz das doppelte einer anderen ist, da die Absorptionscurve länger ist, als im Fall der Polymerisation.

Hartley [1]) untersuchte 1885 fünfundvierzig verschiedene Proben, Dobbie und Lauder [2]) weitere 30 Stoffe. Verschiedene Alkaloide, die zu Pflanzen derselben Familie gehören, haben vielfach dieselbe Constitution, unterscheiden sich nur durch Einzelheiten der Structur. Daher ist es zweckmässig, sie nach ihrem Ursprung zu classificiren. Folgendes ist eine Liste der untersuchten Körper:

Alkaloide der Papaveraceen:

Erste Gruppe, oder Morphingruppe.

1. Morphin $C_{17}H_{19}NO_3$ oder $C_{17}H_{17}NO(OH)_2$
2. Codeïn $C_{18}H_{21}NO_3$ oder $C_{17}H_{17}NO(OH)(OCH_3)$
3. Pseudomorphin $(C_{17}H_{18}NO_3)_2$ oder $[C_{17}H_{16}NO(OH_2)]_2$
4. Thebaïn $C_{19}H_{21}NO_3$ oder $C_{17}H_{15}NO(OCH_3)_2$

Zweite Gruppe, oder Papaveringruppe.

5. Papaverin $C_{20}H_{21}NO_4$ oder $C_{16}H_9N(OCH_3)_4$
6. Laudanin $C_{20}H_{25}NO_4$ oder $C_{17}H_{15}N(OH)(OCH_3)_3$
7. Laudanosin $C_{21}H_{27}NO_4$ oder $C_{17}H_{15}N(OCH_3)_4$

Dritte Gruppe, oder Narcotingruppe.

8. Narcotin $C_{22}H_{23}NO_8$ oder $C_{19}H_{14}NO_4(OCH_3)_3$
9. Gnoscopin dasselbe
10. Oxynarcotin $C_{22}H_{23}NO_8$ oder $C_{19}H_{14}NO_5(OCH_3)_3$
11. Narceïn $C_{23}H_{27}NO_8$ oder $C_{20}H_{18}NO_5(OCH_3)_3$

Derivate der Opiumbasen.

Tetracetyl morphin $C_{34}H_{34}(C_2H_3O)_4N_2O_6$
Diacetyl Codeïn $C_{36}H_{42}(C_2H_3O)_2N_2O_6$
Oxynarcotin $C_{22}H_{23}NO_8$
Cotarnin $C_{12}H_{15}NO_4$
Cotarnin hydrobromid $C_{12}H_{13}NO_3HBr$
Apomorphin hydrochlorid $C_{17}H_{17}NO_2 \cdot HCl$
Tetrahydropapaverin $C_{20}H_{25}NO_4$.

Alkaloide der Cinchona-Arten.

Erste Gruppe. $C_{19}H_{22}N_2O$ oder $C_{19}H_{21}N_2(OH)$.

Cinchonin $C_{17}H_{18}N_2(OH)(HC:CH_2)$.
Cinchonidin
Cinchonidinsulfat

Zweite Gruppe. $C_{19}H_{22}N_2O_2$ oder $C_{19}H_{20}N_2(OH)_2$.

Cupreïn

Dritte Gruppe. $C_{20}H_{24}N_2O_2$ oder $C_{19}H_{20}N_2(OH)(OCH_3)$.

Chinin

1) W. N. Hartley, The absorption spectra of the alkaloids. Phil. Trans. **171**, II. p. 471—521 (1885).

2) J. J. Dobbie and A. Lauder, Trans. chem. soc. **83**. p. 598—605, 605—628 (1903).

Chininsulfat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$.
Chinidinsulfat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$.

Derivate.

Hydrochinin $C_{20}H_{26}N_2O_2$.
Cinchotenin $C_{17}H_{18}N_2(OH)(COOH)$.
Cinchomeronsäure oder $\beta\gamma$-Pyridin-Dicarbonsäure $C_5H_3N(COOH)_2$.

Alkaloide von Hydrastis Canadensis.

Hydrastin $C_{21}H_{21}NO_6$.
Berberin $C_{20}H_{17}NO_4$.
Canadin $C_{20}H_{21}NO_4$.

Derivate.

Hydrastinin $C_{11}H_{13}NO_3$.
Oxyhydrastinin $C_{10}H_9NO_3(CH_2O_2)$.
Berberinnitrat $C_{20}H_7NO_4 \cdot HNO_3$.
Tetrahydroberberin $C_{20}H_{21}NO_4$.
Berberidinsäure $C_{13}H_7N(CH_2O_2)(COOH)_2$.

Alkaloide von Corydalis Cava.

Corydalin $C_{22}H_{27}NO_4$.
Corybulbin $C_{21}H_{25}NO_4$.
Bulbocapnin $C_{19}H_{19}NO_4$.
Corytuberin $C_{19}H_{25}NO_4$.
Corycavin $C_{23}H_{23}NO_6$.

Derivate.

Dehydrocorydalinnitrat $C_{22}H_{23}NO_4 \cdot HNO_3 + 2H_2O$.
Corydaldin $C_9H_7NO(OCH_3)_2$.
Corydinsäure $C_{14}H_9N(OCH_3)_2(COOH)_2 + \frac{1}{2}H_2O$.

Alkaloide aus Aconit.

Aconitin aus A. Napellus $C_{31}H_{47}NO_{11}$.
Pseudoaconitin aus A. Ferox $C_{36}H_{49}NO_{12}$
Japaconitin aus A. japonicum $C_{66}H_{88}N_2O_{21}$
Pikraconitin $C_{32}H_{45}NO_{10}$

Alkaloide aus Veratrum.

Veratrin (Veratridin) $C_{37}H_{53}NO_{11}$.
Cevadin $C_{32}H_{49}NO_9$.

Alkaloide aus Strychnos.

Brucin $C_{15}H_{17}N_2O_2 \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$.
Strychnin $C_{15}H_{17}N_2O_2 \cdot C_6H_5$.

Alkaloide aus Solanumarten.

Nicotin $C_{10}H_{14}N_2$.
Solanin $C_{42}H_{75}NO_{15}$.

Atropin $C_{17}H_{23}NO_3$.
Hyoscyamin $C_{17}H_{23}NO_3$.

Verschiedene andere Alkaloide.

Digitalin (ein Glucosid) $C_{54}H_{45}O_{30}$.
Caffeïn $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot H_2O$.
Piperin $C_{17}H_{19}NO_3$.
Pikrotoxin unbestimmt.

152. Unter den Alkaloiden zeigen manche Absorptionsbänder; nur sie sollen als die interessanteren besprochen werden.

Unter den verschiedenen Arten von Aconitin haben alle giftigen Spectra mit Bändern[1]: 10 Proben wurden untersucht, und nur eine, die physiologisch unwirksam war, zeigte keine Banden. Nach den ausgedehnten Untersuchungen von C. R. A. Wright über die Natur und Constitution der Aconit-Alkaloide können verschiedene Darstellungen von Aconitin etwas verschieden constituirte Substanzen liefern. Das bestätigte Hartley, als er Wrights Präparate spectroscopisch untersuchte. Z. B. das Aconitin aus A. napellus und das Japaconitin gaben sehr ähnliche Curven; aber die des zweiten war so verändert, wie man es erwarten würde von einer Substanz mit verdoppeltem Atomgewicht, d. h. bei Condensation zweier Moleceln von Aconitin zu einem mit Elimination der Elemente von Wasser; es trat nämlich viel grösseres Absorptionsvermögen bei ähnlicher Curve ein. Dasselbe wurde bei Morphin und Apomorphin beobachtet, es hatte sich auch bei Pyridin und Dipyridin gezeigt. Es wurde nachgewiesen, dass Japaconitin wirklich eine so modificirte Constitution hat, und Wright nannte es Sesquiapoaconitin. Die Formeln: Aconitin $C_{33}H_{43}NO_{11}$ und Japaconitin $C_{66}H_{88}N_2O_{21}$ sind in Uebereinstimmung mit den spectralen Ergebnissen. Freund und Beck freilich halten die Substanzen für identisch.

Strychnin und Brucin sind offenbar eng verwandt, aber ihre Constitution ist wenig bekannt; beide scheinen einen Pyridinkern zu enthalten, verbunden wahrscheinlich mit einem Pyrrolkern, so dass sie einen dem Chinolin ähnlichen zusammengesetzten Kern bilden. Ihr Unterschied soll darin bestehen, dass ersteres zwei Methoxyle enthält. Die Absorptionscurven zeigen einen grösseren Unterschied, und Hartley sagte vorher, dass Strychnin ein Derivat von Pyridin sei, Brucin wahrscheinlich ein Derivat von Hydrochinolin oder ein Additionsproduct von Chinolin mit demselben Charakter, da die Curven beider Substanzen auffallend ähnlich waren. Er bemerkte, dass die Curve des Chinin wahrscheinlich ihren Ursprung der Verbindung von 4 Pyridin- oder 2 Chinolinkernen verdanke. Jetzt ist bekannt, dass es eine complicirte Structur hat und einen Chinolinkern enthält; es unterscheidet sich von

1) Für die Messung dieser Banden siehe: Thorpe's dictionary of applied chemistry, Article „Spectrum analysis, practical applications of." p. 536. Die Curven finden sich Phil. Trans. 171. II. p. 471—521 (1885).

Cinchonin nur durch eine Methoxylgruppe in Parastellung. Die Untersuchungen zeigen, dass die einfachen Basen durchlässiger sind, als Substitutionsproducte, wie die Alkylderivate, während Additionsproducte oder Wasserstoffverbindungen, die man reducirte Ringe nennen könnte, oder auch die Salze der Alkaloide, wie die Hydrochloride, durchlässiger sind, als die Basen.

153. Stereo-isomerie der Alkaloide.

Manche Alkaloide mit der gleichen Formel sind stereo-isomer und geben die gleichen Curven molecularer Absorption. Als solche führen Dobbie und Lauder an: Dextro-Corydalin und inactives Corydalin, Narcotin und Gnoscopin, Tetrahydroberberin und Canadin. Wenn zwei Verbindungen die gleiche Formel haben, aber die eine optisch activ ist, die andere nicht, so kann man schliessen, dass sie nicht optisch isomer sind, wenn ihre Absorptionscurven verschieden sind; so haben Canadin und Papaverin die gleiche Formel, wie Dobbie und Lauder zeigten, aber ihre Curven ergeben, dass sie verschiedene Structur haben.

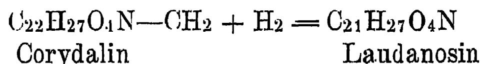
Gadamer beschreibt zwei Modificationen von inactivem Corydalin mit verschiedenem Schmelzpunkt; nur die mit höherem Schmelzpunkt lässt sich in rechtsdrehendes und inactives Corydalin spalten.

Es ist eine allgemeine Regel, dass Substanzen mit nahe verwandter Structur ähnliche moleculare Schwingungscurven geben, während Körper mit wesentlich verschiedener Structur auch verschiedene Curven erzeugen; das gilt ausnahmslos für aromatische Verbindungen ebenso wie für Alkaloide, Farbstoffe und farbige Substanzen. Diese Regel ergiebt sich als nothwendig aus der Theorie der Absorptionsspectra; es ist aber nicht zu vergessen, dass eine Hauptsache bei solchen Untersuchungen die quantitative Beziehung zwischen der Substanz und dem Spectrum ist, mag man gleiche Gewichte oder äquimoleculare Mengen nehmen.

154. Homologie unter den Alkaloiden.

Die Spectralanalyse zeigte die Verwandtschaft zwischen Morphin und Codeïn; letzteres ist zu ersterem homolog.

Ein ähnlicher Fall ist kürzlich von Dobbie und Lauder[1]) studirt: die Aehnlichkeit der Spectra von Laudanin und Laudanosin bestätigt die Vermuthung ihrer Homologie. Auch mit Corydalin und Tetrahydropapaverin ist ihre Structur ähnlich, wie die nahe Uebereinstimmung der Curven zeigt, aber wahrscheinlich ist die Verwandtschaft von Laudanosin zu Corydalin näher als zu Tetrahydropapaverin, und sie mag am besten durch die Gleichung erklärt werden:



$$\underset{\text{Corydalin}}{C_{22}H_{27}O_4N} - CH_2 + H_2 = \underset{\text{Laudanosin}}{C_{21}H_{27}O_4N}$$

Die Fig. 50 gilt für Morphin in Alcohol; die Curve für Codeïn ist fast identisch. Die Structurformeln sind:

1) J. J. Dobbie and A. Lauder, Trans. chem. soc. **83**. p. 626–628 (1903).

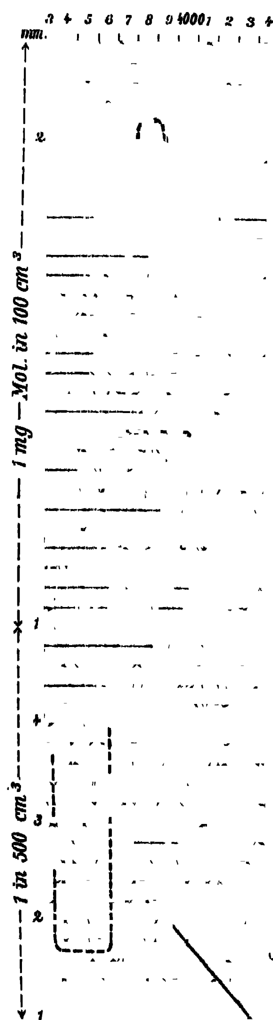
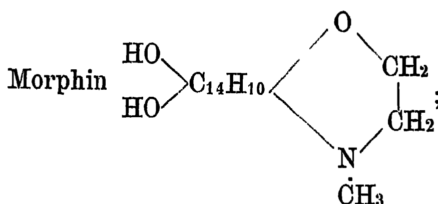
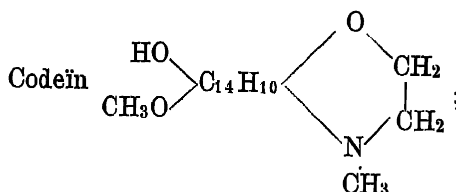
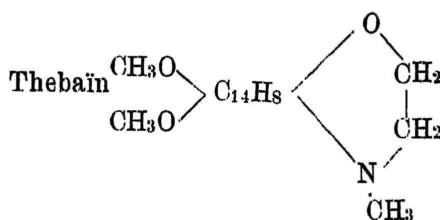


Fig. 50. Morphin.







Der Unterschied in den Curven der Substanzen besteht darin, dass die allgemeine Absorption etwas grösser bei Codeïn als bei Morphin, noch etwas grösser bei Thebaïn ist. Die Differenz zwischen Morphin und Thebaïn[1]) beträgt 242 Å., die Wellenlänge ändert sich von 3250 auf 3008; dies entspricht also $+(CH_2)_2$ und $-H_2$.

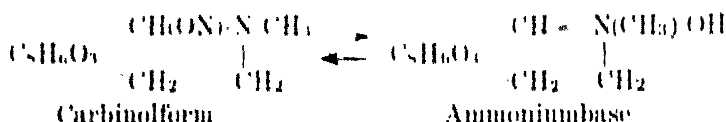
Die Entfernung einer Methylgruppe aus solcher Verbindung würde die moleculare Schwingungscurve kaum merklich verändern, und es sind zahlreiche Fälle bekannt, wo die Einführung zweier Wasserstoffatome das Spectrum kaum erkennbar ändert, wenn die nahe Bindung der Kohlenstoffe des Ringes dadurch nicht geändert wird.

155. Tautomerie bei den Alkaloiden.

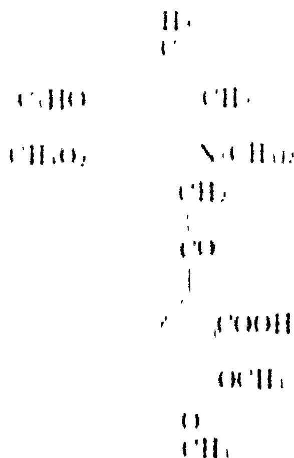
Ein besonders interessantes Beispiel von Tautomerie ist kürzlich von Dobbie und Lauder[2]) beobachtet. Für Cotarnin, welches aus Narcotin hergestellt wird, sind drei Structurformeln vorgeschlagen. Die erste stellt es als offene Kette mit Aldehyd-Character dar, die zweite mit dem Character einer Carbinolbase, die dritte mit dem einer Ammoniumbase. Man hat angenommen, dass in Lösungen zwei oder drei der Formen im Gleichgewicht vorhanden seien, aber welcher Formel festes Cotarnin entspricht, konnte nicht ermittelt

1) W. N. Hartley, Phil. Trans. **171**. p. 471—521 (1885).
2) J. J. Dobbie, A. Lauder and Ch. K. Tinkler, Trans. chem. soc. **83**. p. 598—605 (1903).

werden. Nun kann man zwei verschiedene Lösungen erhalten: die in Aether oder Chloroform ist farblos, wie der feste Körper, die in Wasser oder Alcohol ist gelb. Aus dem Absorptionsspectrum der Lösungen und einiger damit verglichener Derivate ergiebt sich deutlich, dass wir in Alcohol oder Wasser die Ammoniumbase haben, während sie unter dem Einfluss von Na-Hydroxyd in die Carbinolform übergeht. Auch die Geschwindigkeit und die Bedingungen dieses Ueberganges sind studirt worden; hier genüge es zu bemerken, dass eine Lösung, welche nur die eine Form enthält, ganz in die andere umgewandelt werden kann. Die betreffenden Formeln lauten:



156. Unter allen bisher studirten Alkaloiden und ihren Derivaten befindet sich nur eins, welches keine Bänder zeigt und doch zwei Benzolringe enthält: Narceïn. Die Eigenschaften und Reactionen der Substanz scheinen die von Freund und Frankforter vorgeschlagene Structurformel zu bestätigen. Die in Fig. 51 abgebildete Curve ist eigenthümlich, sie macht den



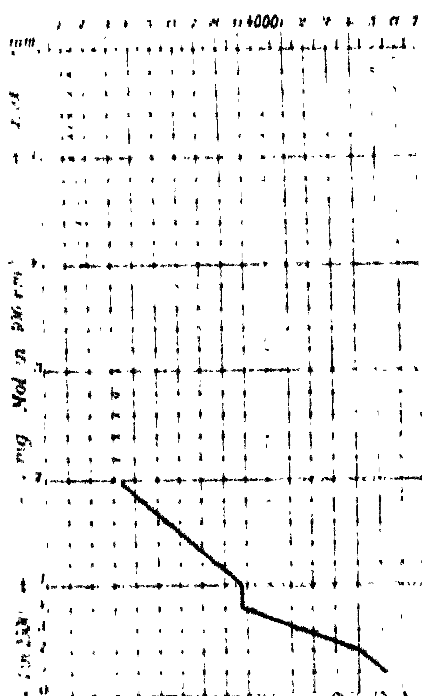


Fig. 51. Narceïn.

Eindruck, als sei selective Absorption vorhanden, aber der brechbarere Theil wo das Band beginnen würde, verdunkelt. Lange bevor die Constitution so ausführlich studirt war, hat Hartley die Eigenthümlichkeiten der Curve in folgender Weise erklärt: Carbonyl, Carboxyl, Hydroxyl und Methoxyl in Seitenketten oder als Theile des substituirten Benzolringes zeigen grosses Absorptionsvermögen, und das Vorkommen mehrerer oxydirter Radicale kann folgende Aenderungen im Spectrum hervorrufen: a) das Absorptionsband wird so stark verbreitert, dass es sich bis in den Theil des Spectrums

erstreckt, welchen Naphthalin, Chinolin und ihre Derivate absorbiren. b) die Absorption wird so stark, dass sie alle weniger brechbaren Strahlen, als dem Band entsprechen, absorbirt, und reicht so weit, dass die selective Absorption bei keiner Verdünnung sichtbar wird."

Narceïn scheint ein gutes Beispiel dafür zu sein, es hat sehr grosses Absorptionsvermögen, welches sich bis zu so wenig brechbaren Strahlen wie λ 3000 erstreckt, wenn 1 mm einer Lösung 1 : 1000 geprüft wird; daher ist kein Band sichtbar. Auch für Papaverin (Fig. 55) gilt die Bemerkung, obgleich hier das Band grade noch sichtbar ist. Die Curven der beiden Substanzen und ihre Zusammensetzung werden das Gesagte klar machen.

Da in den Formeln von Narceïn und Papaverin zwei Ringe vorkommen, welche nicht sehr eng verbunden sind, so mag die Absorption des einen durch die des anderen verdeckt werden, grade wie wir beim Mischen zweier Flüssigkeiten mit complementärer Absorption eine schmutzig aussehende farblose Flüssigkeit erhalten.

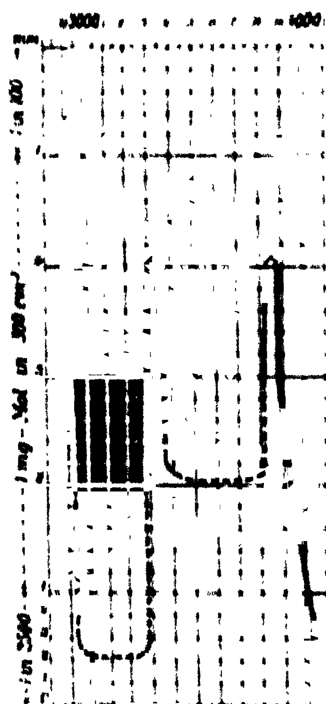


Fig. 52. Chinin.

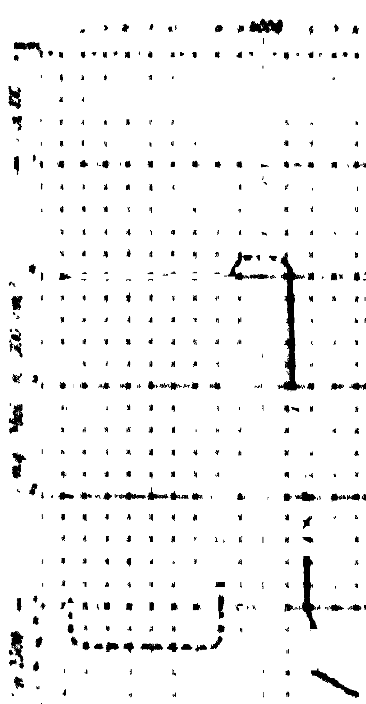


Fig. 53. Cinchonin.

152. Wir geben nun die allgemeinen Resultate über die Beziehungen des Absorptionsspectrums zu der chemischen Constitution der Alkaloide. Sie können natürlich zum Studium von Alkaloiden unbekannter Constitution verwandt werden.

Streng homologe Alkaloide zeigen practisch identische moleculare Schwingungscurven. Beispiele sind Morphin und Codeïn, Cupreïn und Chinin, Corybulbin und Corydalin, Laudanin und Laudanosin.

Substanzen mit gleicher Zusammensetzung aber verschiedenen optischen Eigenschaften, welche genau identische Curven ergeben, sind stereo-isomer. Beispiele: rechts drehendes und inactives Corydalin, Narcotin und Gnoscopin, Tetrahydroberberin und Canadin, wahrscheinlich auch Chinin und Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin.

Die Fig. 52 zeigt die Curve für Chinin in Alcohol; damit ist die für Chinidin und Cuprein identisch. Fig. 53 gilt für Cinchonin in Alcohol, aber auch für Cinchonidin.

Substanzen, welche die gleiche Zusammensetzung haben, aber deutlich verschiedene Curven geben, sind der Structur nach verschieden. Beispiel: Papaverin und Canadin.

Substanzen, welche nach ihren Formeln scheinbar homolog sind, haben verschiedene Structur, wenn ihre Absorptionscurven differiren. Beispiele: Bulbocapnin, Papaverin und Tetrahydroberberin. Die Fig. 54 zeigt die Curve von Bulbocapnin in Alcohol.

In manchen Alkaloiden bringt eine Aenderung der Zusammensetzung der Seitenketten kaum eine Aenderung des Spectrums hervor. Beispiele:

Morphin $C_{17}H_{17}NO(OH)_2$ und Codeïn $C_{17}H_{17}NO(OCH_3)(OH)$

Corydalin $C_{22}H_{27}O_4N$ und Tetrahydroberberin $C_{20}H_{21}O_4N$. Hier ist $2(OCH_3)$ ersetzt durch CH_2O_2

Narcotin $C_{22}H_{23}O_7N$ und Hydrastin $C_{21}H_{21}O_6N$. Hier ist ein H des Hydrastin ersetzt durch OCH_3

Cinchonin $C_{17}H_{18}N_2(OH)(CH:CH_2)$ und Cinchotenin $C_{17}H_{18}N_2(OH)(COOH)$. Hier ist $CH:CH_2$ oxydirt zu $COOH$

Morphin $C_{17}H_{17}NO(OH)_2$ und Tetracetylmorphin $C_{17}H_{17}(C_2H_3O)_2ON$, oder $[C_{17}H_{17}NO(OH)_2]_2$ und $[C_{17}H_{17}(C_2H_3O)_2ON]_2$

Codeïn $C_{17}H_{17}NO(OCH_3)(OH)$ und Diacetylcodeïn $C_{17}H_{16}NO(C_2H_3O)(OCH_3)(OH)$ oder das Doppelte dieser Formeln.

Wenn, wie in den zuletzt genannten Fällen, Acetyl ein oder mehrere Wasserstoffatome ersetzt, so scheinen die Derivate diactinischer als die ursprüngliche Basis zu sein; denn da man gleiches Gewicht, nicht dem Moleculargewicht proportionale Mengen, in Lösung bringt, enthalten die Lösungen der Derivate weniger absorbirende Substanz, welche bei Morphin und Codeïn durch den Phenanthrenring gebildet wird.

Es ist noch bemerkenswerth, dass, wenn man in eine Substanz mit geschlossenem Ring von hohem Moleculargewicht statt der H-Atome OH, CH_3, CH_3O, NH_2 u. s. w. einführt, die Absorption viel weniger geändert wird, als bei Einführung derselben Radicale in den einfachen Benzolring. Der Grund ist offenbar der, dass im ersten Fall das Gewicht des Radicals nur einen kleinen Theil des Gewichtes des ganzen Molecels ausmacht.

Die folgenden Figuren enthalten die molecularen Schwingungscurven der

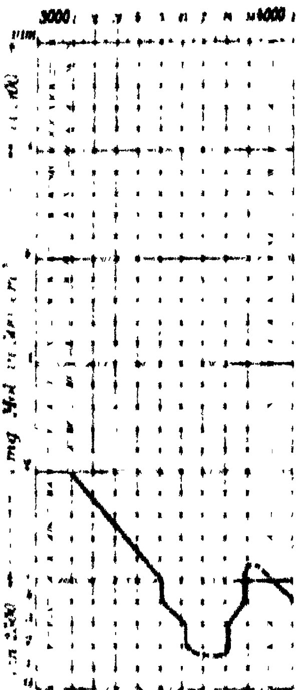


Fig. 54. Bulbocapnin

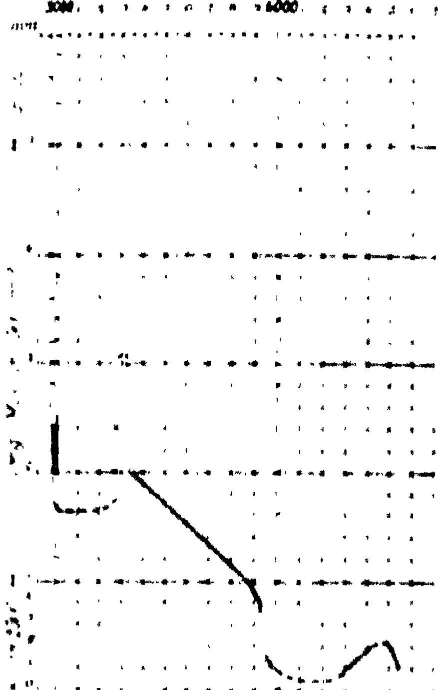


Fig. 55. Papaverin

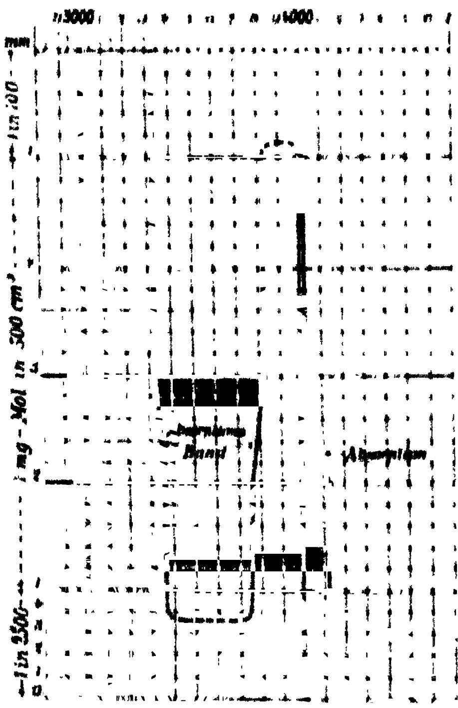


Fig. 56. Tetrahydropapaverin.

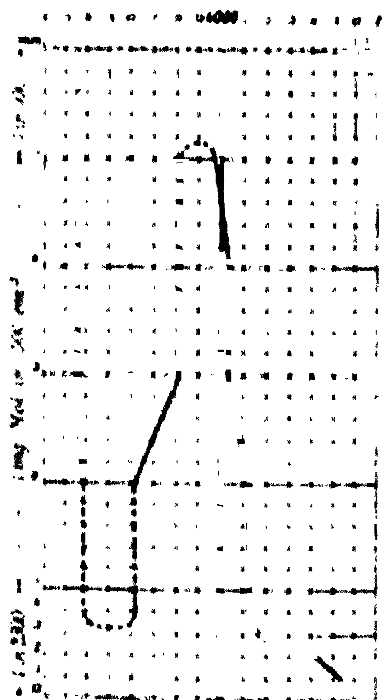
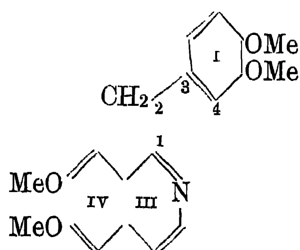
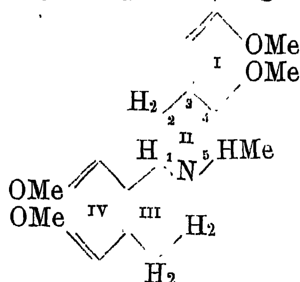


Fig. 57. Corydalin

untersuchten Körper und sollen einerseits das Gesagte erhärten, andererseits das Beobachtungsmaterial geben. Fig. 55 bezieht sich auf Papaverin in Alcohol, dessen Structur ist:





Die Fig. 56 gilt für Tetrahydropapaverin, Fig. 57 für Corydalin mit der Structur:

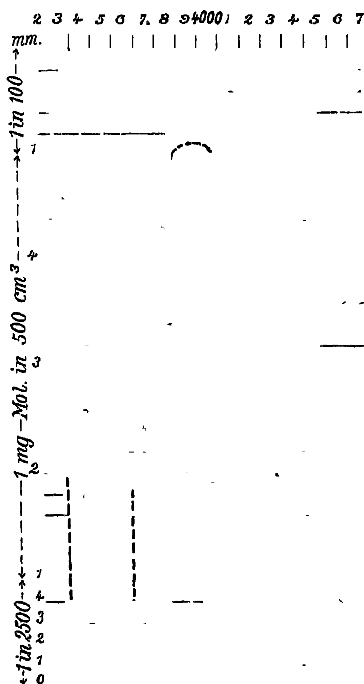


Fig. 58. Tetrahydroberberin.

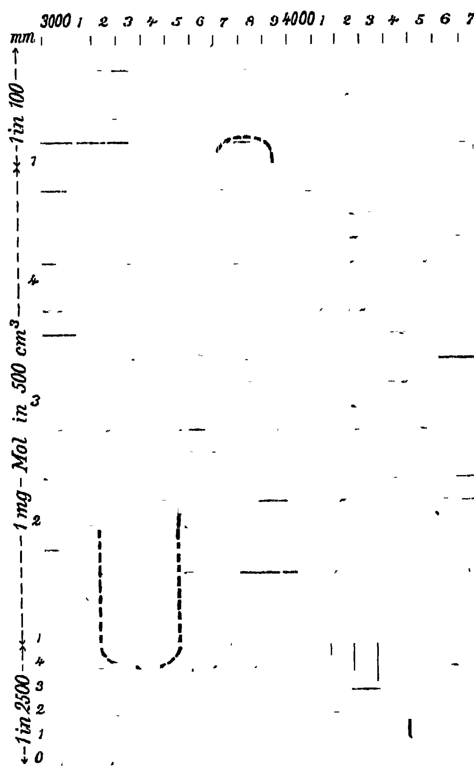
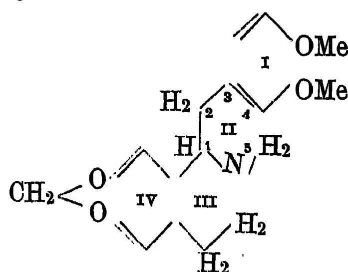


Fig. 59. Narcotin.

Fig. 58 für Tetrahydroberberin mit der Structur:



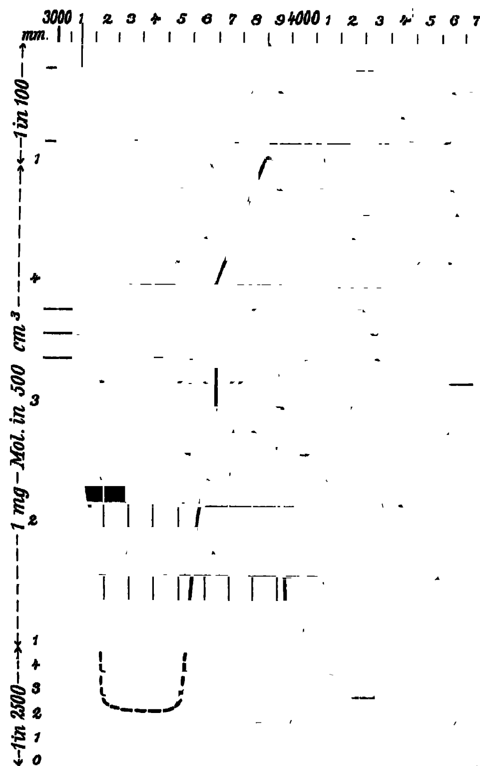


Fig. 60. Hydrastin.

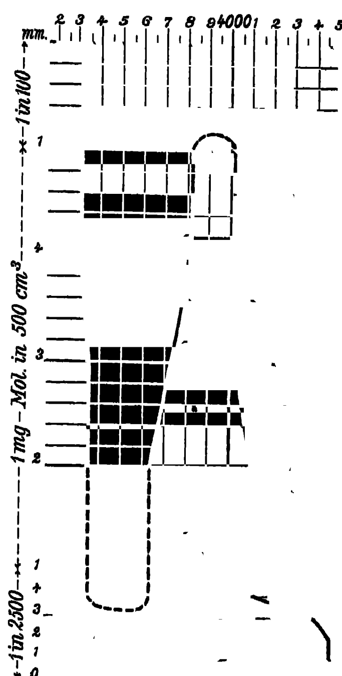


Fig. 61. Corybulbin.

Die beiden folgenden Figg. 59 und 60 gelten für Narcotin und Hydrastin. Ersteres unterscheidet sich von Letzterem nur durch Zufügung einer Methoxylgruppe am vierten Ringe, und die beiden Curven sind practisch identisch. Mit Fig. 59 ist auch die Curve von Gnoscopin identisch. Corybulbin, auf welches sich Fig. 61 bezieht, ist homolog mit Corydalin. Corydaldin (Fig. 62, Lösung in Wasser), ein Oxydationsproduct von Corydalin, ist

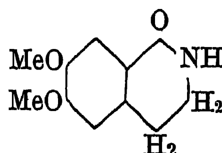
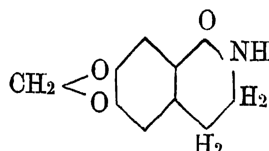


Fig. 63 stellt die Absorption von ω-Aminoäthylpiperonylcarboxyl-Anhydrid, einem Oxydationsproduct von Berberin, mit der Structur



dar, Fig. 64 ist Hydrastinin:

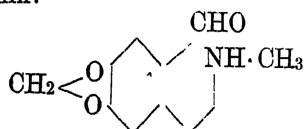
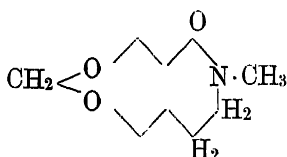


Fig. 65 Oxyhydrastinin:



Die Figg. 62 und 63 zeigen die Wirkung des Ersatzes der Methylgruppe durch $CH_2<^O_O$, die Figg. 63 und 65 die Wirkung der Einführung von CH_3 in letztere Substanz.

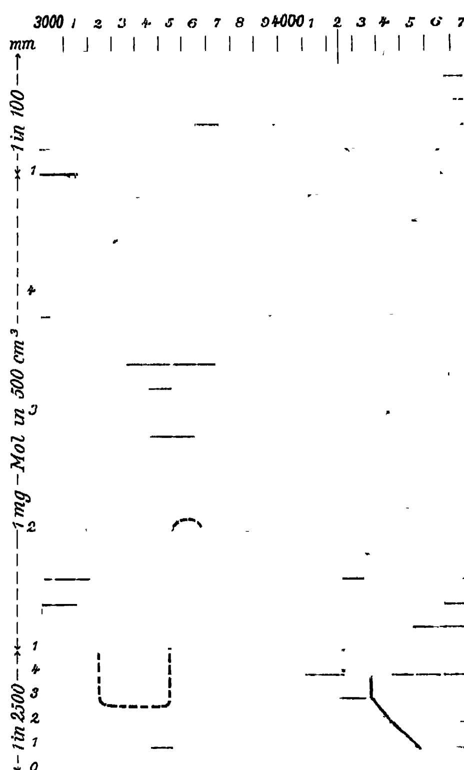


Fig. 62. Corydaldin.

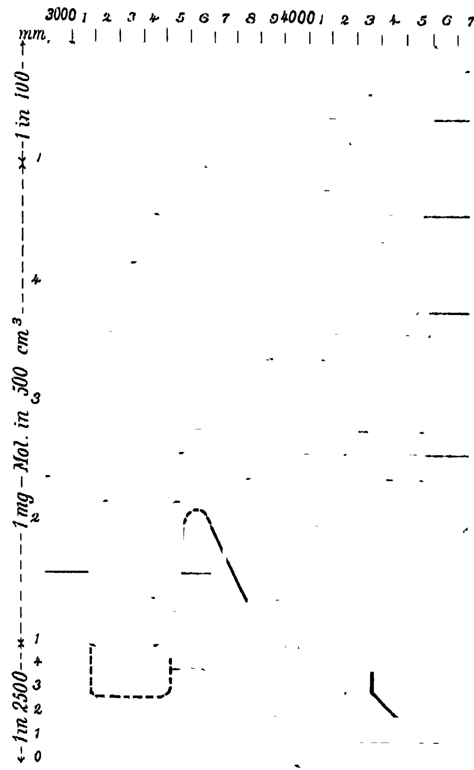


Fig. 63. ω-Aminoäthylpiperonylcarboxylanhydrid.

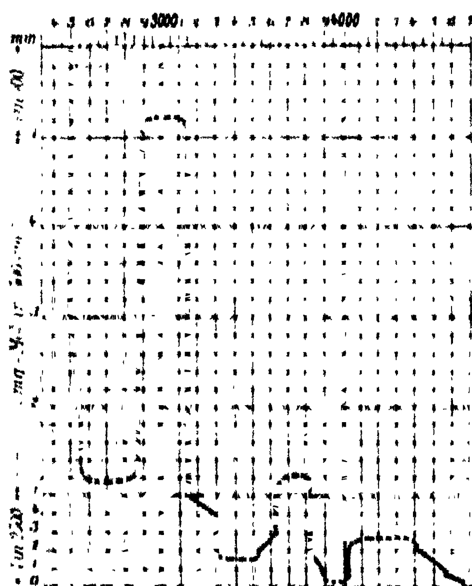


Fig. 64. Hydrastinin.

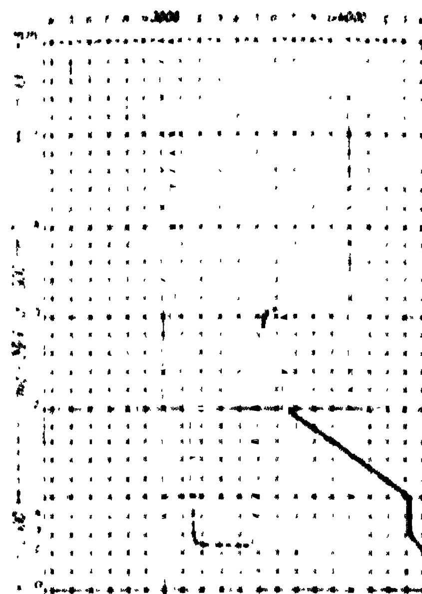


Fig. 65. Oxyhydrastinin.

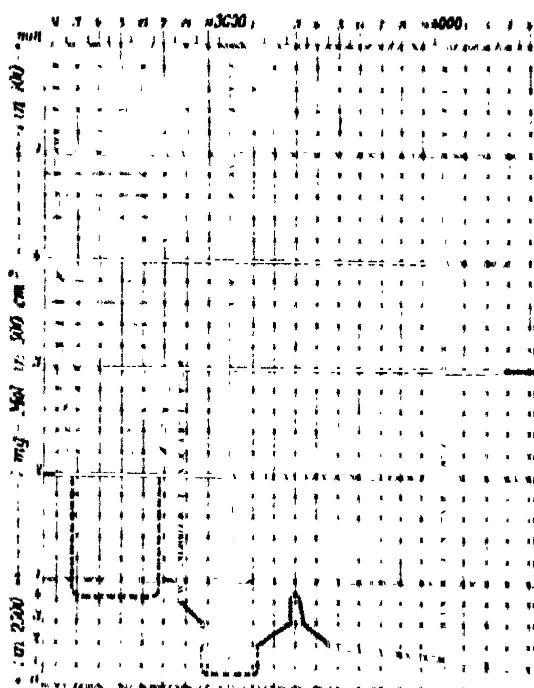


Fig. 66. Dehydrocorydalinnitrat.

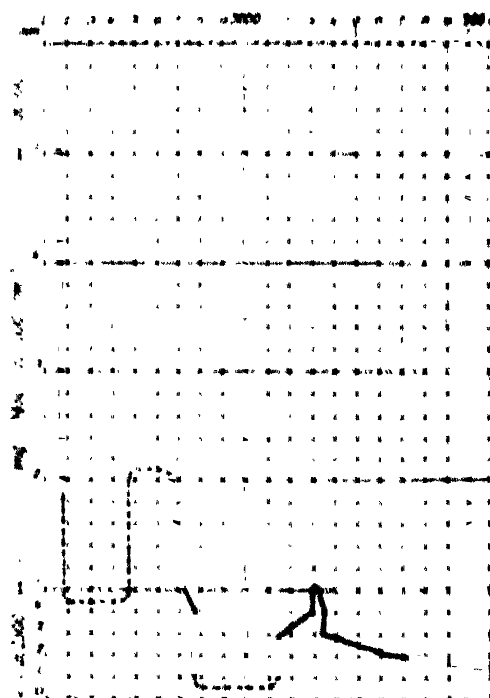


Fig. 67. Berberinnitrat.

Der Vergleich der Curven und Formeln zeigt, dass bei Corydalin und Tetrahydroberberin der dritte und vierte Ring in den Oxydationsproducten geschlossen bleiben. Auch ist zu erwähnen, dass Oxyhydrastinin homolog ist

zu ω-Aminoäthylcarboxylanhydrid, diese Substanz unterscheidet sich von Corydaldin nur durch die Seitenkette CH_2O_2.

Die folgenden Figg. 66 und 67 stellen die Spectren von Dehydrocorydalinnitrat und Berberinnitrat in wässriger Lösung dar. Da manchmal die Nitrate der Alkaloide gut krystallisiren, sind sie in einigen Fällen untersucht worden; aber man darf nicht vergessen, dass Salpetersäure und die Nitrate, abweichend von den sehr diactinischen und nur allgemeine Absorption erzeugenden Chloriden, Sulfaten und Acetaten, characteristische Absorptionsbänder zeigen. Das beeinflusst nicht die hier besprochenen Spectra, aber in anderen Fällen könnten leicht falsche Schlüsse gezogen werden, indem man das Salpetersäureband der organischen Base zuschreibt.[1] In den beiden Figuren gehört das zweite Band bei $\frac{1}{\lambda} = 3000$ zu der NO_3-Gruppe des Nitrates.

Die beiden folgenden Figg. 68 und 69 beziehen sich auf Oxydationsproducte von Corydalin und Berberin, Corydinsäure $C_{[illegible]}H_{[illegible]}N(OCH_3)_2(CO_2H)_2 + \frac{1}{2}H_2O$

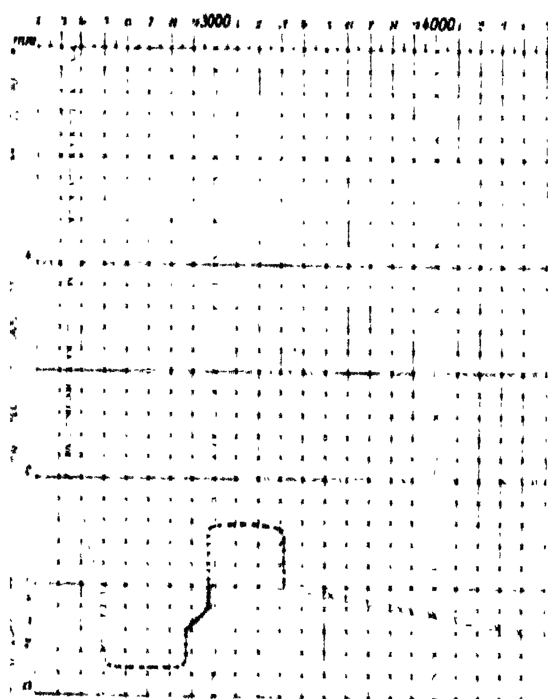


Fig. 68. Corydinsäure.

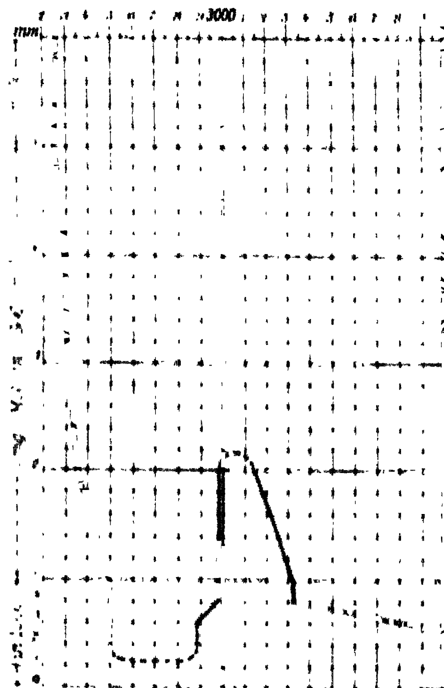


Fig. 69. Berberidinsäure.

und Berberidinsäure $C_{[illegible]}H_{[illegible]}N(CH_2O_2)(CO_2H)_{[illegible]}$. Die Derivate unterscheiden sich in ihrer Structur wie Corydalin und Tetrahydroberberin; nur da bei Corydaldin und ω-Aminoäthylpiperonylcarboxylanhydrid der zweite Ring verschwunden ist, beschränkt sich der Unterschied darauf, dass die beiden Methoxylgruppen des ersten Körpers durch Dioxymethylen ersetzt sind. Die Spectra

1) Siehe einen solchen Fall bei Pilocarpinnitrat; W. N. Hartley, Note on the spectrum of Pilocarpine nitrate. Proc. chem. soc. **19** p. 122–124 (1903).

der entsprechenden Derivate (siehe Figg. 62 und 63, 68 und 69) zeigen dieselbe nahe Verwandtschaft, wie die der Alkaloide selbst. Die allgemeine Absorption der Berberinderivate ist immer etwas grösser als die der entsprechenden Corydalinderivate, wahrscheinlich wegen der Wirkung der Dioxymethylengruppe; diese Annahme wird durch die Thatsache gestützt, dass Piperonylsäure $C_6H_3(CH_2O_2) \cdot CO_2H$ etwas stärkere allgemeine Absorption besitzt als Veratrinsäure $C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot CO_2H$. Das zeigen die Figg. 70 und 71, welche deren Spectra geben.

Wenn eine Substanz, deren Zusammensetzung und Moleculargewicht bekannt, deren Constitution aber unbekannt ist, mit einer ähnlichen Substanz von bekannter Constitution mit Hülfe der molecularen Schwingungscurven verglichen wird, und es sich findet, dass die Curven sehr ähnlich sind, sich nur in Kleinigkeiten unterscheiden, so ist es gerechtfertigt anzunehmen, dass die Substanzen im Ganzen die gleiche Constitution haben. Die Prüfung der Curven, auch wenn der Ursprung der Körper unbekannt ist, genügt, um ähnliche Constitution zu zeigen. Als Beispiel sei Corydalin und Tetrahydroberberin angeführt: die beiden Curven erwiesen sich als practisch identisch, die Substanzen wurden also für so nahezu gleicher Structur erklärt, dass die eine nur als Modification der anderen zu gelten hatte, wie sie etwa durch Ersatz eines oder mehrerer H-Atome durch CH_3 entsteht. Damals war von beiden Substanzen weder die Zusammensetzung bekannt, noch wusste man etwas über ihre nahe Verwandtschaft.

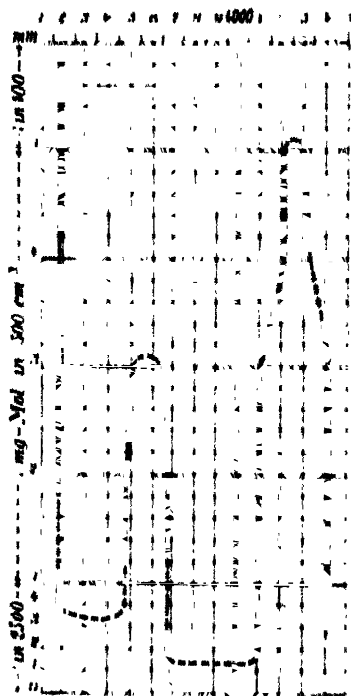


Fig. 70. Piperonylsäure

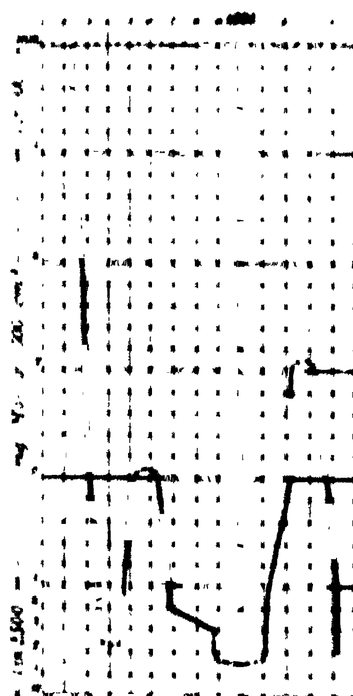


Fig. 71. Veratrinsäure.

Wenn die Behandlung mit Oxydationsmitteln zwei Reihen von Oxydationsroducten mit ähnlichen Spectren liefert, so mag man sicher schliessen, dass lie Substanzen gleiche Structur besitzen; ist also die der einen bekannt, so ist s auch die der anderen. In dieser Weise gingen Dobbie und Lauder vor bei hrem Studium der Constitution und Verwandtschaft zwischen Corydalin und Berberin; die beiden Reihen waren.

Dehydrocorydalin	Berberin
Corydalin	Tetrahydroberberin
Corydaldin	α-Aminoäthylpiperonylcarboxylanhydrid
Corydinsäure	Berberidinsäure

158. Durch Untersuchung der ultravioletten Absorptionsspectra nach **Hartleys Methode haben Bayly** und Desch[1]) versucht, die Constitution **er Metallderivate von Acetylaceton** ($CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$) und Aethylacet**ssigester** ($CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_2H_5$) aufzuklären. Acetylaceton und seine **Metallderivate** scheinen sehr ähnliche Structur zu haben, da sie sämmtlich ein starkes Absorptionsband besitzen; Aethylacetessigester giebt kein Band, aber ein Aluminiumderivat hat ein starkes Band, fast identisch mit dem der Acetylceton-Gruppe. Aethylacetessigaethylester [$CH_3 \cdot C(O \cdot C_2H_5) : CH \cdot COO \cdot C_2H_5$] und ie damit isomere Substanz Aethyl-β-aethoxycrotonsaurer Aethylester besitzen ein Absorptionsband.

Bayly und Desch benutzten alcoholische Lösungen, zu welchen kleine Mengen Natronlauge und Salzsäure gefügt wurden, diese haben entgegengesetzte Wirkung, da Natronlauge das Band entwickelt, Salzsäure die Absorption chwächt.

Da nach Hartley weder die Enol-Gruppe — $C(OH):CH$ —, noch die Ketogruppe — $CO \cdot CH_2$ — zur Hervorbringung eines Bandes geeignet scheinen, weil sie offene Ketten sind, musste die Erklärung des Bandes anderweitig gesucht werden. Die Autoren schliessen, dass das Auftreten eines Bandes in en Lösungen von Acetylaceton, Aethylacetessigester und ihren metallischen Derivaten einen Zustand von Isomerie anzeigt, bei welchem sowohl die Enolform als die Ketoform im Gleichgewicht vorhanden sind, und dass die Beständigkeit des Bandes ein Maassstab für die Anzahl der schwingenden Molekeln ist.

Da ein Alkali sie vermehrt, eine Säure vermindert, scheint das Absorptionsband ein Mittel zur Messung der Reaction zwischen zwei isomeren Substanzen, die sich im Gleichgewicht befinden, zu geben. Für das Aethylacetat können die Verhältnisse durch die Gleichung $C(OH):CH \rightleftarrows CO:CH_2$ dargestellt werden, welche sich nur auf den im Uebergang befindlichen Theil der Verbindung bezieht.

Diese Resultate erinnern an die Wirkung der Alkalien auf Violursäure

1) E. C. C. Bayly and C. H. Desch, The ultraviolet absorption spectra of certain nol-keto tautomerides. Part I. Acetylacetone and ethyle aceto-acetate. Trans. chem. soc. 85. 1029—1041 (1904).

(Hantzsch, Guinchard, Magnanini) und an die neuere Arbeit von Dobbie, Lauder und Tinkler[1]). In dieser wird nachgewiesen, dass die Spectra der Lösung von Cotarnin in Aether oder Chloroform, von Cyanhydrocotarnin und von Aethoxyhydrocotarnin nahezu identisch mit denen von Hydrocotarnin und seiner Salze sind. Andererseits sind die Spectra verdünnter wässriger oder alcoholischer Lösungen identisch mit denen der Cotarninsalze. Daraus wird geschlossen, dass die Substanzen im ersten Falle alle die Constitution von Hydrocotarnin, im zweiten die der Cotarninsalze haben. Eine Bestätigung dafür liefert die Thatsache, dass im ersten Falle die Substanzen alle farblos, im zweiten aber gelb gefärbt sind. Weiter liess sich zeigen, dass die Lösung von Cotarnin in Aether oder Chloroform sich bei Erhitzung mit Alcohol gelb färbt, und ein Absorptionsspectrum liefert, welches dem der Cotarninsalze desto ähnlicher wird, je grösser die Menge des zugesetzten Alcohols ist

Wenn andererseits zu einer wässrigen Lösung Natronlauge oder eine andere lösliche Base zugefügt wird, verschwindet allmählich die gelbe Farbe; die Menge des veränderten Cotarnins hängt von der Menge der vorhandenen Base ab. Die Autoren vermutheten, dass ein genaueres Studium dieser Reactionen allgemein die Bedingungen isomerer und tautomerer Veränderungen aufklären könne, und dass vielleicht die Wirkung der Basen auf Cotarnin ein Mittel zum Vergleich ihrer Stärke abgeben könne. Sie veröffentlichten Reihen von Photographieen, welche die Spectra der Ammonium- und Carbinolform und den Uebergang in einander zeigen. Beide Formen sind sehr characteristisch. Nach solchen Spectren wurden dann Curven construirt[2]), welche zeigen, wieviel Procent der Ammoniumform von Cotarnin in die Carbinolform umgewandelt werden durch Zusatz der Hydroxyde von Li, Na, Ba in verschiedener Stärke, und sie wurden mit der viel schwächeren Wirkung von Ammoniumhydroxyd verglichen.

DRITTER ABSCHNITT.

Absorption im sichtbaren Spectrum.

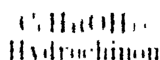
159. Die erste Untersuchung, welche einen Zusammenhang zwischen Molecularconstitution und Farbe bei organischen Substanzen erkennen liess, verdanken wir Graebe und Liebermann[3]). Sie zeigten, dass durch Einführung von Wasserstoff in gewisse farbige Abkömmlinge des Benzols farblose Körper entstehen. Unter allen bekannten Kohlenstoffverbindungen war die am einfachsten construirte, welche deutlich farbig ist, Chinon: $C_6H_4O_2$, dessen Farbe goldgelb ist. Die folgenden sich gegenübergestellten farbigen und farblosen Substanzen zeigen in ihren Structurformeln die nahe Verwandtschaft:

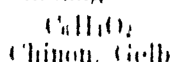
1) J. J. Dobbie, A. Lauder and Ch. K. Tinkler, The constitution of cotarnine. Trans chem. soc. **83**. p. 598—608 (1903).

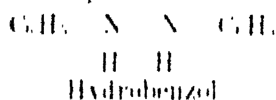
2) J. J. Dobbie, A. Lauder and Ch. K. Tinkler, The relative strengths of the alkaline hydroxides and of ammonia as measured by their action on cotarnine. Trans. chem. soc. **85**. p. 121—128 (1904).

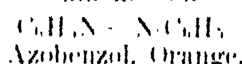
3) C Graebe und L. Liebermann, Ber. chem. Ges. **1**. p. 104—106 (1867).

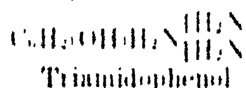
Farblose Verbindung | Farbige Verbindung

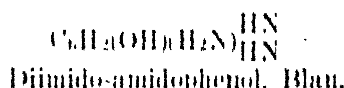

Hydrochinon


Chinon. Gelb


Hydrobenzol


Azobenzol. Orange.


Triamidophenol

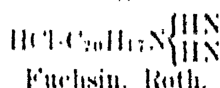

Diimido-amidophenol. Blau.

Rosolsäure, welche roth ist, giebt durch Reduction farblose Salze, und Rosanilinsalze haben eine entsprechende Serie farbloser oder gelber Leukanilinsalze.

Zu jener Zeit war die Constitution dieser Verbindungen unbekannt, aber Graebe und Liebermann schlossen, dass folgende Veränderung vorgehe:

Farblose oder Leuko-Verbindung | Farbige Verbindung




Fuchsin. Roth.

Baeyers[1] Erklärung für die Umwandlung von Indigoweiss in Indigoblau entspricht einer ähnlichen Aenderung, welche in heutigen Formeln lautet:


Indigoweiss | Indigoblau

Man meinte, diese Beispiele bewiesen, dass die physikalische Eigenschaft der Farbe von der Art abhinge, in der die O- oder N-Atome, oder bei Indigo die C-Atome, welche die beiden Benzolringe vereinigen, gruppirt oder mit einander verbunden sind, da die Bindung bei der farbigen Substanz immer enger ist als bei der farblosen. Die farblosen und Leuko-Verbindungen enthalten immer zwei H-Atome mehr, als die farbigen, und durch Oxydation können sie wieder in diese verwandelt werden.

Auf diese Thatsachen wurde eine Theorie aufgebaut, welche annahm, dass bei allen farbigen Verbindungen oder Farbstoffen, welche Leukoderivate liefern, eine Chinon-artige Constitution vorhanden sei; die Bindung der O-Atome in Chinon wurde dargestellt wie die ähnliche Bindung der N-Atome in Azobenzolderivaten.

Seit 1867 ist die Structurformel für Chinon verändert worden, und entsprechend die dieser Farbstoffe und farbigen Körper.

160. Witt[2] hat die Herkunft und Constitution einer prachtvollen Reihe von Farbstoffen beschrieben, welche Tropäoline heissen, und deren erstes Glied Azobenzol ist, $C_6H_5N=NC_6H_5$. Obgleich dieser Stoff eine tief gelbe Farbe

1) A. v. Baeyer, Ber. chem. Ges. 1. p. 17—18 (1868).

2) Otto N. Witt, On colouring matters derived from diazo-compounds. J. chem. soc. 35. p. 179—189 (1879). On a new class of colouring matters. ibid. p. 356—364 (1879).

hat, ist er als Farbstoff nicht zu gebrauchen, weil ihm salzbildende Gruppen fehlen und er sich daher auf der Textilfaser nicht fixiren lässt[1]. Durch allmähliche Einführung von Amido- oder Hydroxyl-Gruppen entstehen aus Azobenzol basische oder saure Derivate, welche starke Verwandtschaft zur Faser haben. Mit jeder weiter eingeführten salzbildenden Gruppe nehmen die basischen oder sauren Eigenschaften zu. Damals waren nur zwei Farbstoffe dieser Classe bekannt, Amidoazobenzol $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ und Triamidoazobenzol $C_6H_4N = N \cdot C_6H_3 \cdot NH_2$. Der erste dieser Stoffe war leuchtend
$\quad NH_2 \quad\quad NH_2$
aber zu flüchtig, der zweite zwar beständig, aber zu matt und röthlich. Witt hatte vermuthet, dass die zwischen ihnen liegende Verbindung, Diamidoazobenzol, die Frische und Schönheit der ersten Substanz mit der Farbenbeständigkeit der zweiten verbinden würde. Unter dem Namen Chrysoidin wurde der Stoff später Handelsartikel.

Das Studium dieser Substanzen ist von besonderem Interesse, weil sie Einblicke in den Zusammenhang zwischen Absorption und Constitution der als Farbstoffe benutzten Kohlenwasserstoffe geben, die für den Farbenchemiker von grösster Wichtigkeit sind. Im Jahre 1876 machte Witt[2] darauf aufmerksam, dass weder Benzol noch seine Nitr-amido- oder Hydroxy-Derivate Farbstoffe sind, wohl aber die Nitroaniline und Nitrophenole; auch diese werden farblos, wenn in ersteres Acetyl eingeführt wird, oder wenn im zweiten ein Alkylradical an Stelle eines Wasserstoffs im Hydroxyl tritt. Daraus folgt, dass bei diesen Körpern die Farbe an die Anwesenheit einer Nitrogruppe und einer salzbildenden Gruppe gebunden ist. Eine Verbindung welche eine Gruppe letzter Art gebraucht, um ein Farbstoff zu werden, möge Chromogen genannt werden, und die Gruppe, deren Einführung den farblosen Körper in eine Farbe verwandelt, ein Chromophor.

So ist in Nitroanilin Nitrobenzol das Chromogen, Nitrophenol und Nitroxyl die Chromophore. Die verschiedenen Nitrodiphenylamine sind alle Säuren und Farbstoffe, ihre färbende Kraft wächst mit der Anzahl der in den Benzolring eingeführten Nitroxyle. Azobenzol ist zwar, wie schon erwähnt, ein gefärbter Körper, aber kein Farbstoff; ebenso verhält sich Benzidin, aber die Einführung des Chromophors $-N = N-$ in dasselbe erzeugt herrliche Farben.

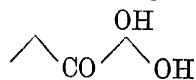
1) Es wird vielleicht nicht überflüssig sein, hier darauf hinzuweisen, dass man scharf zu unterscheiden hat zwischen einem farbigen oder gefärbten Stoff, d. h. einem solchen, der Theile des durchgehenden Lichtes absorbirt, also nicht farblos durchsichtig ist, und einem Farbstoff, d. h. einem Stoff, der in der Technik zur Färbung von Thier- oder Pflanzenfasern benutzt werden kann, entweder für sich allein oder unter Mitwirkung einer Beize. Uns interessirt hier natürlich diese letzte Fähigkeit gar nicht, sondern nur die Wirkung auf durchgehendes Licht; in den Publicationen dagegen findet man sehr häufig den anderen Standpunkt hervorgehoben.

2) O. N. Witt, Zur Kenntniss des Baues und der Bildung färbender Kohlenstoffverbindungen. Ber. chem. Ges. 9. p. 522—527 (1876). The structure and formation of dye-stuffs. J. Chem. Soc. Abstr. 2. p. 103—105 (1876).

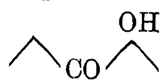
Amido- und Oxyazo-Benzol sind Farbstoffe, ebenso Triamidoazobenzol oder Manchesterbraun. Dem Tetramidotetrazotriphenyl, $C_6H_4[N=N\cdot C_6H_3(NH_2)_2]_2$ entspricht das ähnliche Tetroxytetrazotriphenyl, $C_6H_4[N=N\cdot C_6H_3(OH)_2]_2$, aber die Hydroxyle geben letzterem saure Eigenschaften, so dass es sich nicht mit Säuren verbindet.

Die freien Farbstoffe sind immer weniger gefärbt, als ihre Salze; so sind die Nitroaniline, Nitrophenole, Pikrinsäure u. s. w. schwach gelb, ihre Salze dunkelgelb, orange oder roth, und die Salze des gelben Amidoazobenzol und Oxyazobenzol sind purpur oder orangeroth. Nitroazobenzol ist neutral und kein Farbstoff, aber Azonitromethylphenyl ist ein gelber Farbstoff, da es ein Derivat des sauren Nitromethan ist.

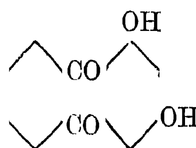
Die farbigen Derivate von Anthrachinon zeigen, dass die beiden Gruppen von Carbonyl, CO, auch als Chromophor wirken können, wenn eine salzbildende Gruppe eingeführt wird; Alizarin, Purpurin, Nitroalizarin, auch Diamidoanthrachinon sind Farbstoffe, deren Salze noch dunklere Farben haben. Von den vielen Isomeren des Alizarin sind nur zwei, Chinizarin und Xanthopurpurin, Farbstoffe; es scheint daher, dass solche Verbindungen das Hydroxyl in der Orthostellung zum Chromophor haben müssen:



Alizarin

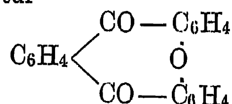


Chinizarin



Xanthopurpurin

Das Chromogen des Fluoresceïn ist nicht bekannt; es muss eine farblose Substanz mit der Structur



sein und kann Fluoresceogen genannt werden. Sein Chromophor ist sowohl O als die Phthalyl-Gruppe $C_6H_4(CO)_2$; letzteres allein ist aber nicht genügend, da Phenolphthaleïn kein Farbstoff ist.

Daraus ergiebt sich, dass von Farbstoffen mit analoger Constitution der die beste Farbe ist, welcher die beständigsten Salze liefert.

So ist z. B. Fluoresceïn eine flüchtige gelbe Farbe, aber seine Substitutionsproducte sind beständige Farben; am schönsten ist Tetrabromfluoresceïn oder Eosin.

Bei analogen Verbindungen beeinflusst eine Aenderung der salzbildenden Gruppen den Farbenton nur wenig; so haben wir: Nitrophenol und Nitroanilin, hellgelb; Pikrinsäure und Trinitroanilin, dunkler gelb; Amidoazobenzol und Oxyazobenzol, gelb; Alizarin und Triamidoanthrachinon, roth oder violet; Rosanilin und Rosolsäure, roth; Tetramidotetrazotriphenyl und Tetroxytetrazotriphenyl, braun.

Witts Farbentheorie lautet also folgendermassen:

1. Die Farbe organischer Verbindungen hängt von der Gegenwart einer bestimmten Atomgruppe ab, welche farbengebende Gruppe oder Chromophor genannt wird.

2. Die Einführung dieses Chromophor in eine Verbindung erzeugt eine mehr oder weniger intensiv gefärbte Substanz.

3. Die farbige Substanz wird ein Farbstoff, wenn in die Verbindung ein oder mehrere Radikale eingeführt sind, welche salzbildende Eigenschaften ertheilen, mögen sie sauer oder basisch oder beides sein.

4. Verbindungen, welche nur ein Chromophor enthalten, heissen Chromogene.

Man wird leicht vermuthen, dass Farbstoffe, welche dasselbe Chromophor enthalten, gleiche oder ähnliche Absorptionsspectra zeigen. Das scheint sich in der That zu bestätigen, wie eine genauere Besprechung der Untersuchungen zeigen wird.

161. Die Gruppen der carbocyclischen und Sulfonsäuren (COOH und SO_2H) sind Salzbildner; sie vermehren nicht merklich die Intensität der Farbe eines Farbstoffes, manchmal vermindern sie die färbende Kraft erheblich. Die Wirkung der Amido- und Hydroxyl-Gruppe ist ganz verschieden davon; durch ihre Einführung erhält das Chromogen basische oder saure Eigenschaften und gleichzeitig wird eine erhebliche Aenderung der Farbe hervorgebracht. Azobenzol und seine Derivate liefern dafür ein gutes Beispiel. Die Amido- und Hydroxyl-Gruppen heissen[1]) daher auxochrome, aber ihre Beziehung zu den Chromophoren ist noch nicht klar. Auxochrome Amidogruppen sind etwas verschieden von den basenbildenden Amidogruppen. Dies Verhalten lässt sich leicht erklären bei einem Studium der basischen Triphenylmethanfarben, z. B. Rosanilin. Rosanilin enthält neben dem Chromophor $=C=R=NH$ zwei auxochrome Amidogruppen; es ist sicher, dass die Imidogruppe dieses Chromophors sich mit der Säure verbindet bei der Bildung des einsäurigen rothen Rosanilinsalzes, und dass durch sie die Verbindung mit der Faser vermittelt wird. Letzterer Schluss lässt sich daraus ziehen, dass Rosanilin die Faser mit der rothen Farbe dieses Salzes färbt, während die Salze, welche durch Neutralisirung der beiden Amidogruppen entstehen, gelb sind. Acetonaphtol ist eine schwach aber deutlich gefärbte Substanz; die intensive Farbe seines Alkalisalzes und auch der Lösung in Schwefelsäure und des Ketoimids beweisen, dass durch Einführung der Hydroxylgruppen Methylnaphtylketon in die Reihe der Farben tritt. Gräbe beobachtete dies an Tetramethyldiamidobenzophenon. Carbonyl, —CO—, ist daher ein Chromophor.

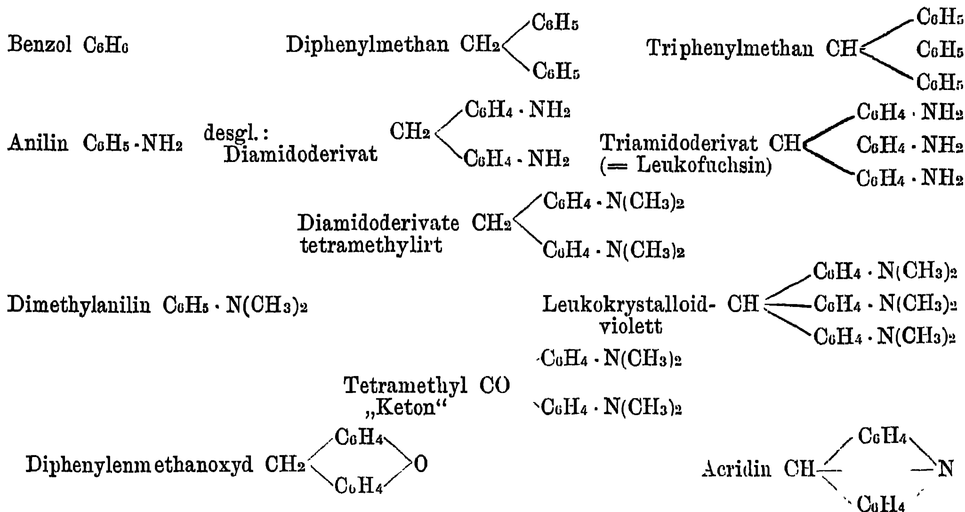
162. Die folgende Uebersicht[1]) zeigt die Beziehungen der verschiedenen Triphenylmethanfarbstoffe zu Benzol, Anilin, Dimethylanilin u. s. w. und von Anilin zu den verschiedenen Azofarbstoffen. Auch die Constitution von Indigo

1) O. N. Witt, Auxochrome. Ber. chem. Ges. **21**. p. 321—325 (1888).

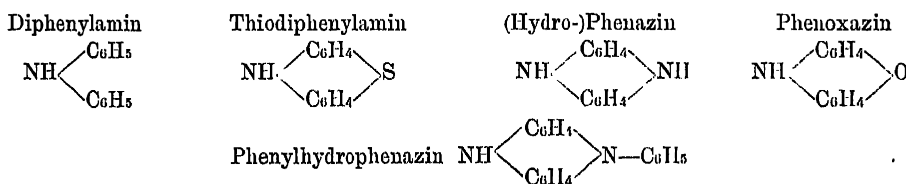
2) A. Bernthsen, Vortrag: Die Theerfarbstoffe in neuerer Zeit. Januar 1903, Berlin.

ist angegeben. Man sieht, dass der Benzolring sich in allen diesen Körpern vorfindet, und in der That hören sie auf zu existiren, wenn ihre Benzolringe oder die entsprechenden Atomcomplexe entfernt werden, oder wenn die Ringe sich öffnen.

Klasse des Fuchsins, Auramins, Rhodamins. (Triphenylmethanfarbstoffe.)



Diphenylaminderivate u. s. w.



Azofarbstoffe.

$C_6H_5 \cdot NH_2$ Anilin; generell primäres Amin $R \cdot NH_2$; Diamin $R'' <^{NH_2}_{NH_2}$

$C_6H_5 \cdot N = N \cdot Cl$ = Anilin diazotirt, = salzsaures Diazobenzol.

$C_6H_5 \cdot OH$ Phenol; $C_{10}H_7 \cdot OH$ Naphtol, $C_{10}H_6 \cdot OH \cdot SO_3H$ Naphtolsulfosäure.

Salzsaures Diazobenzol + Naphtol = $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ = Anilin-azo-Naphtol.

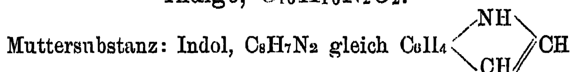
Chromophor $A \cdot N = N \cdot B$. Auxochrome Gruppen in B { NH_2; NRH, NR_2, OH Hydroxyl; Amino- Alkylamino } Gruppe

Monoazofarbstoffe $A \cdot N = N \cdot B$, z. B. Amidoazobenzol $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

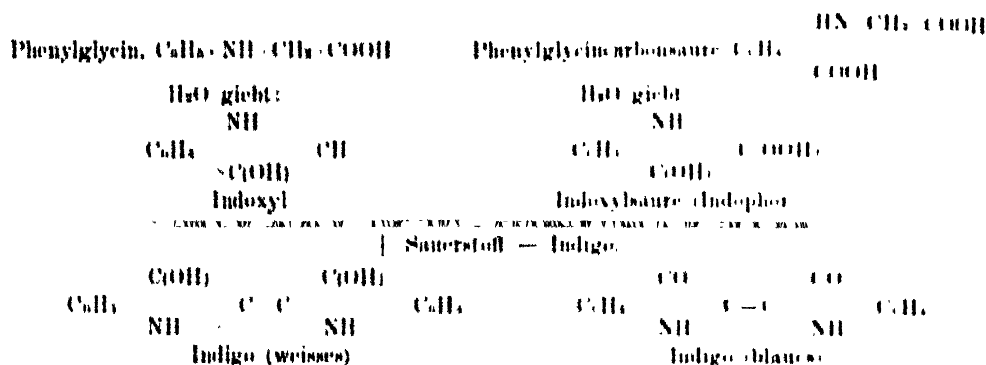
Diazofarbstoffe. 1. Monamin $—N = N \cdot M \cdot N = N \cdot B$ (secundär).

2. Diamin $<^{N = N \cdot B}_{N = N \cdot B}$ und $A \cdot N = N \diagdown$ C $A = N — N$ (C = { Metadiamino- Metadioxy- Amidooxy- } Verbindung

Indigo, $C_{16}H_{10}N_2O_2$.



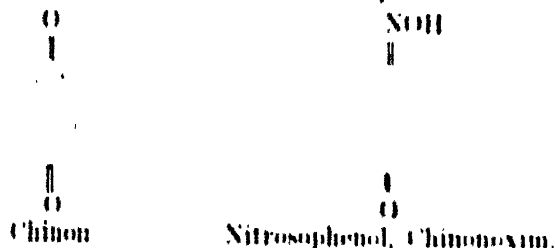
Darstellung aus



Eine Betrachtung der Radicale, welche als Chromophore wirken können, zeigt, dass nur zwei derselben, die Nitro- und die Nitroso-Gruppe, einatomig sind. Es wird behauptet[1]), dass, wenn diese Gruppen allein in einen Kohlenwasserstoff eingeführt werden, der entstehende Körper kaum Farbe besitzt. Aber diese Angabe ist nicht ganz richtig, denn Mononitronaphtalin ist gelb, und ebenso Nitrobenzol, wenn auch die Farbe nur schwach ist.

Eine farbige Substanz entsteht aber, wenn ein salzbildendes Radical eingeführt wird, und man nimmt an, dass dies mit dem Chromophor einen geschlossenen Ring bildet. Aehnlich ist es, wenn ein zwei- oder dreiwerthiges Chromophor in verschiedene Kohlenwasserstoffe eingeführt wird, so dass jede Valenz an eine Kohlenwasserstoffgruppe geknüpft ist, diese aber nicht untereinander zusammenhängen. Das ist der Fall bei den Ketonen, während die Diketone oder Chinone und die einfachen Ketone mit Ringstructur, wie Diphenylenketon, farbige Verbindungen sind. Eine andere Ausnahme von dieser Regel scheint Azobenzol zu bilden.

163. Die Ketongruppe CO, besonders wenn sie zweimal vorkommt, wie in den Chinonen, ist einer der wichtigsten Chromophore



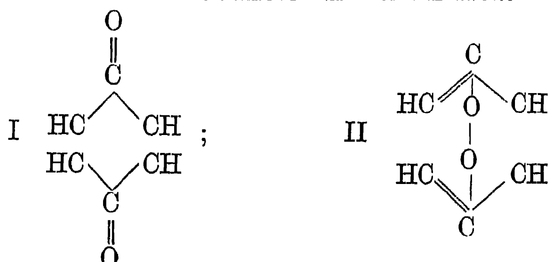
Chinon — Nitrosophenol, Chinonoxim.

Der Sauerstoff der Ketongruppe kann durch ein anderes zweiwerthiges Radical, wie Schwefel, ersetzt werden; oder der Kohlenstoff kann sich mit zwei Valenzen mit denen eines zweiwerthigen Stickstoffatoms verbinden; die entstehenden Gruppen C = S und C = N haben gesteigerte chromophore Eigenschaften. Als Beispiel dafür mag bemerkt werden, dass die Derivate einfacher Ketone farblos sind, die der Thioketone, Ketonimide und Hydrazide aber farbig.

[1]) R. Nietzki, Chemie der organischen Farbstoffe. Berlin bei Springer. 4. Aufl. 1901. 8°. 338 pp. Ins Englische übersetzt und mit Zusätzen versehen von A. Collin und W. Richardson. London 1892.

Die Ketongruppe C = O scheint als Chromophor nur dann zu wirken, wenn sie als Glied eines geschlossenen Kohlenstoffringes auftritt.

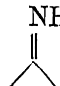
Eine grosse Anzahl von Farbstoffen kann man als ähnlich den Diketonen (Ortho- und Para-Chinonen) gebaut betrachten; da nach der jetzt herrschenden Ansicht die Constitution der Chinone durch die folgenden Formeln dargestellt wird, so müssen die Formeln zahlreicher Farbstoffe so modificirt werden, dass sie chinoide Structur erhalten. Formeln für Chinon sind:



Man sieht, dass in Formel II der Benzolring unverändert ist, während er in Formel I wesentlich verändert ist; die Kohlenstoffbindung ähnelt der des Dihydrobenzols, so als ob der Ring theilweise reducirt wäre.

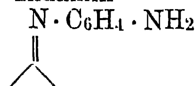
Die Indamine hält man für Derivate von Chinonimid, daher werden ihre Formeln so dargestellt:

Chinonimid



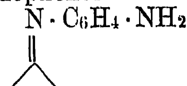


Indamin





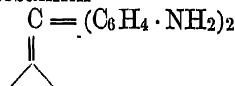
Indophenol





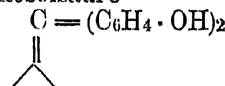
Eine ähnliche Structur kann man für Rosanilin und Rosolsäure annehmen:

Rosanilin





Rosolsäure





In diesen Fällen ist der Sauerstoff der Ketongruppe durch einen zweiwerthigen Methanrest ersetzt.

Den Parachinonen sind die Orthochinone sehr ähnlich; Naphtachinon und Phenanthrachinon sind z. B. Glieder dieser Klasse, und aus ihnen kann eine neue Klasse von Stickstoffverbindungen erhalten werden, welche in manchen Beziehungen den Parachinonen analog sind: wenn ein Orthodiamin mit einem Orthochinon reagirt, so werden die Sauerstoffatome des letzteren eliminirt und tertiäre Stickstoffatome treten an ihre Stelle, so dass ein neuer Ring mit vier Kohlenstoffen und zwei Stickstoffatomen entsteht. Die Aehnlichkeit dieses

Ringes mit dem der Parachinone liegt darin, dass tertiäre Stickstoffatome an die Stelle der chromophoren $C = O$-Gruppen des letzteren getreten sind. Die Analogie tritt deutlich hervor bei der Vergleichung der Formeln von Anthrachinon mit dem einfachsten aromatischen Azin:

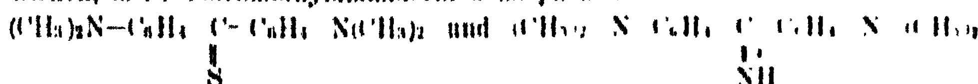


Es giebt einige Vergleichspunkte zwischen den Azinen und den Chinolinen und Acridinen; es giebt Fälle, wo nur ein Kohlenstoff durch Stickstoff ersetzt ist, und man glaubt, dass wahrscheinlich darum die chromogene Natur dieser Substanzen nicht so stark ist wie die der Azine:





Ferner giebt es Substanzen, bei welchen als Chromophor $C = S$ und $C = NH$ wirken, z. B. Tetramethyldiamidothiobenzophenon und Auramin



Man hat angenommen, dass Azobenzol nicht in allen Fällen nach seiner einfachen Constitutionsformel ($C_6H_5N = NC_6H_5$) wirkt, sondern Nietzki hat sie so abgeändert:



Hier sind die beiden Ringe nicht mehr Benzolringe, da in beiden nur zwei doppelt gebundene Kohlenstoffpaare vorhanden sind statt drei.

Armstrong[1] hat folgende ähnliche Formel vorgeschlagen:



Seine Ansichten über den Ursprung von Farbe mögen hier angegeben werden, obgleich hervorzuheben ist, dass sie weder auf einer spectroscopischen Untersuchung der Farbstoffe, noch auf ihren anderen physicalischen Eigenschaften,

1) H. E. Armstrong, The origin of colour. Proc. chem. soc. 8. p. 101—105, 143, 189—198 (1892).

selbst nicht auf ihren chemischen Reactionen beruhen, sondern nur auf der angenommenen chinonartigen Structur.

164. Armstrong[1] bezieht sich in einer Darstellung seiner Ansichten über das, was er Ursprung der Farbe nennt, auf Graebe und Liebermann und auf Witt. „Die grundlegende Vorstellung, auf welche die Schlüsse der Abhandlung aufgebaut werden, wird durch den Autor an dem Vergleich der ungesättigten Kohlenwasserstoffe und der Paraffine klar gemacht. Die Paraffine sind auffallend wenig reactionsfähige Verbindungen und sind farblos sogar im Ultraroth und Ultraviolett; die Kohlenstoffatome sind nur einfach gebunden, die andern Valenzen sind durch einwerthige Atome gesättigt. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe sind nicht nur reactionsfähiger, als die Paraffine, sondern bei ihnen zeigt sich ein Beginn der Farbe, wenn man die unsichtbaren Theile des Spectrums untersucht. Diese Körper werden durch Formeln dargestellt, in welchen die Kohlenstoffatome durch je zwei oder drei Affinitäten verbunden erscheinen, was graphisch durch Linien oder Punkte angedeutet wird. Diese Darstellung soll offenbar andeuten, dass der Werth eines doppelten Bandes zweimal, der eines dreifachen dreimal so gross ist, als der eines einfachen, und man kann nicht zweifeln, dass dies oft stillschweigend angenommen, wenn auch vielleicht nicht ausdrücklich gelehrt worden ist. Aber in den letzten Jahren ist die Vorstellung günstig aufgenommen worden, dass Affinität Richtung habe, besonders v. Baeyer benutzt diese Hypothese bei der Discussion der Unterschiede in der Beständigkeit verschiedener Typen geschlossener Kohlenstoffketten. Der Autor will diese Anschauung auf mehrwerthige Atome allgemein anwenden, bei der Darstellung von Verbindungen, in welchen solche mehrfache Bindungen vorkommen, will er die mehrwerthigen Atome durch gekrümmte Linien verbunden darstellen, um dadurch auszudrücken, dass die Affinitäten sich unter Zwang befinden, da sie nur in bestimmten Richtungen frei wirken können."

„Das Vorkommen von Farbe ist daher häufig verbunden mit einem hohen Grad von Reactionsfähigkeit, die farbigen Verbindungen haben meist 'hohes Potential' oder geringe Beständigkeit."

„Unter den Kohlenstoffverbindungen findet sich kein Fall, wo ein Kohlenwasserstoff gefärbt wäre, wenn man diesen Ausdruck im gewöhnlichen Sinne auffasst, wenn wir die Nitroverbindungen bei Seite lassen, so giebt es wenige Ausnahmen von der Regel, dass Kohlenwasserstoffderivate, die nur einwerthige Radicale enthalten, farblos sind. Ausserdem haben die Ausnahmen einen bemerkenswerthen Character: es handelt sich entweder um centrale Derivate von Anthracen, d. h. Verbindungen, welche durch Ersetzung der Wasserstoffatome im mittleren Kern von Anthracen entstanden sind (Anthracen ist zwar nicht farbig, aber deutlich fluorescirend); oder das einwerthige Radical enthält als Kern ein Radical wie CO."

1) H. E. Armstrong, The origin of colour and the constitution of colouring matters. Proc. chem. soc. **4**, p. 27—33 (1888).

Dann wird die Aufmerksamkeit auf die Chinone und ihre Derivate gelenkt, wobei Fittigs Ketoformel allgemein für sie angenommen wird. Der Autor discutirt weiter die Constitution der besser bekannten Farbstoffe, wobei er zu Schlüssen gelangt, die in manchen Fällen von dem bisher Angenommenen abweichen.

„Azo-Farbstoffe. — Indem auf die Experimente von Liebermann über Benzolazo-β-Naphtol hingewiesen wird und auf die von Zincke und Bindewald, wird namentlich hervorgehoben, dass letztere Benzolazo-α-Naphtol aus α-Naphtachinon und Phenylhydrazin hergestellt haben, welches identisch ist mit dem, welches man aus α-Naphtol und einem Diazobenzolsalz erhält. Der Autor meint, dass die grosse Wichtigkeit dieses Resultates nicht bemerkt worden sei, und schlägt vor, es auf die Azo-Farben allgemein anzuwenden, indem er für sie folgenden Typus aufstellt:



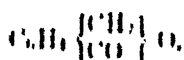
je nachdem sie von Phenolen oder Aminen stammen. Die grosse Färbekraft der Azofarben würde nach dieser Hypothese eine bessere Erklärung finden als nach der Theorie von Witt. Sie giebt einfache Aufklärung für die Thatsache, dass zur Darstellung von Azofarben kein anderes saures Radical als OH und nur Ortho- und Para-Hydroxy- oder Amido-Verbindungen brauchbar sind.“

„Rosanilin und seine Verwandten. — Obgleich die gewöhnlich für sie gebrauchten Formeln sie als Verbindungen von Chinontypus geben — wenn man annimmt, dass in Chinon die Sauerstoffatome sich zwar in Parastellung befinden, aber mit einander verbunden sind —, so scheint doch die Idee, dass sie Chinonverbindungen seien, welche Gräbe, Liebermann und Caro noch vor der bekannten Veröffentlichung von E. und O. Fischer aussprachen, vollkommen verloren gegangen zu sein.[1] Der Autor möchte sie in der Weise der folgenden Beispiele ausdrücken:





Phtaleïne: Gewöhnlich nimmt man an, v. Baeyers Untersuchungen hätten bewiesen, dass diese Verbindungen Derivate von Phtalid seien

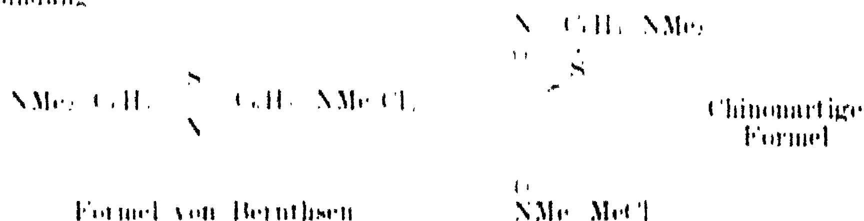


Baeyer nimmt an, Phenolphthaleïn werde aus Dihydroxytriphenylhydroxymethancarboxylsäure gebildet, indem die Elemente des Wassers aus dem Carboxyl und dem Methanhydroxyl entfernt werden, wobei ein Lactonanhydrid gebildet wird. Wenn sich aber das Hydroxyl des Carboxylradicals trennte mit einem H-Atom des benachbarten C_6H_4OH, so würde ein Derivat von Hydroxyphenylanthranol gebildet werden. Diese Constitution ist aber schon dem Phthalideïn zugesprochen worden, welches mit Phenolphtaleïn isomer ist. Der Schluss, dass bei der Bildung von Fluoresceïn eine Wirkung dieser

1) Siehe R. Nietzki, Chemie der organischen Farbstoffe. Berlin 1889.

art statt hat, würde erklären, dass Orcinol ($CH_3:OH:OH = 1:3:5$) kein Fluorescein liefert, wohl aber das isomere Kresorcinol ($CH_3:OH:OH = 1:2:4$), da ein Anthracenderivat sich nur aus einem Orcinol bilden kann, welches zwei benachbarte unersetzte Wasserstoffatome enthält."

„Methylenblau. — Es wird vermuthet, dies sei auch eine chinonartige Verbindung."



165. G. C. Foster lenkte die Aufmerksamkeit auf eine Bemerkung, welche Armstrong bei Beginn dieser Discussion über die Färbung der Körper gemacht hatte, nämlich, dass ihr Verhalten gegen die unsichtbaren ultrarothen und ultravioletten Strahlen nicht von dem gegen die sichtbaren getrennt werden dürfe. Das sei von grösster Wichtigkeit. Die eigentliche Frage, welche Armstrong behandelt habe, sei die, ob sich eine bestimmte Beziehung zwischen chemischer Zusammensetzung oder Structur und der Existenz und Lage der Absorptionsstreifen im durchgelassenen Licht nachweisen lasse. Die Anwesenheit oder das Fehlen von Farbe nach dem directen Urtheil des Auges sei nicht massgebend, denn eine Substanz könne farblos wie Wasser sein und doch starke Absorption im Ultraroth ausüben, oder wie manche der von Hartley photographisch untersuchten Substanzen im Ultraviolett. Es könne sogar ein Körper im sichtbaren Spectrum selectiv absorbiren, wenn zufällig complementäre Farben absorbirt werden, so würde das Auge annehmen, dass er ganz frei von Absorption sei.

Daraufhin äusserte Armstrong die Meinung, eine grosse Schwierigkeit liege bei der Besprechung der Farbe in dem Fehlen einer allgemein angenommenen Farbenscala, wodurch es unmöglich werde, die Wirkungen in verschiedenen Theilen des Spectrums zu vergleichen; es werde zweifellos schliesslich nöthig werden, auch die Absorption in den unsichtbaren Theilen zu berücksichtigen.

In dieser Discussion sind zwei Puncte von Armstrong ungenau angegeben worden: erstlich, dass unter den Kohlenwasserstoffen keiner gefärbt sei, wenn man darunter den gewöhnlichen Sinn des Wortes verstehe, und zweitens, dass die Azofarbstoffe starke färbende Kraft haben. Die Untersuchung von Triphenylmethanderivaten und von Azofarbstoffen, welche Hartley im Jahre vorher veröffentlicht hatte, und die Prüfung von Anthracen im Jahre 1881 muss hier berücksichtigt werden. Es war gezeigt worden, dass Anthracen ein sehr beständiges Absorptionsband im Violett hat, also zweifellos eine gefärbte Substanz ist, deren Farbe complementär zu dem absorbirten Theil ist, also

einen grünlichen Ton haben muss.[1] Der Vergleich der molecularen Schwingungscurven der Gruppe der Rosanilinfarben mit denen der Azofarben zeigt, dass sie keine grosse Färbekraft haben; um einen dunklen Farbenton mit Chrysoïdin oder einem Tropäolin zu erhalten, braucht man viel mehr Material, als mit Rosanilin oder Methylviolett. Auch wenn man die wirkliche färbende Kraft hier nicht berücksichtigen will, sondern die Fähigkeit des Stoffes, eine gegebene Menge einer Flüssigkeit zu färben, betrachtet, so findet man denselben Unterschied: die Beständigkeit und Intensität der Absorptionsbanden ist viel grösser in der Triphenylmethangruppe als in der Azogruppe. Die Curven zeigen dies viel deutlicher, als es sich beschreiben lässt.

166. Armstrong[2] kommt auf die Frage später wieder zurück und sagt, obgleich die allgemeine Gültigkeit seiner Ansicht, dass Farbe durch chinonartige Structur bedingt sei, nicht überall anerkannt werde, zeige das Studium der Litteratur über gefärbte Körper deutlich und immer mehr, dass sie richtig sei. Er erwähnt, dass Nietzki in der Einleitung zu seinem Buch über organische Farbstoffe[3]) den Chinoncharacter einer Anzahl von Farbstoffen bemerke, aber diese Annahme der Structur durchaus nicht zu verallgemeinern suche. Armstrong spricht dann ganz bestimmt die Ansicht aus: „Bei den Farbstoffen, die ziemlich genau studirt worden sind, zeigt sich eine chinonartige Formel so allgemein anwendbar, dass es sich empfiehlt, die Structur von Neuem zu überlegen, wenn die Regel in einigen Fällen nicht zu passen scheint.“ Er erklärt dann, der Name „chinonartig“ solle auch Verbindungen von dem Typus von Benzil, $C_6H_5CO \cdot COC_6H_5$, oder Diphenylglyoxal umfassen. Für die Verbindungen mit geschlossenem Ringe erklärt er es weiter für wesentlich, dass wenigstens eines der Chinonkohlenstoffe mit einem zweiwerthigen Radical verbunden sei, und dass der Ring selbst ungesättigt sei; die Anwesenheit von zwei Ortho- oder Para-Carbonylen in einem gesättigten Ringe erzeuge offenbar keine Farbe. Da Nitroverbindungen nicht unter die vorgeschlagene „Farbenregel“ fallen, so wird bemerkt, dass sie nicht alle farbig sind, sondern einige, wenn ganz rein, weiss; daraus folge, dass die Nitrogruppe nicht an und für sich Farbe ertheile. Bei dem Vergleich von Orthonitrophenol mit der Paraverbindung, von welchen das erstere gelb, das zweite farblos ist, wird angenommen, der Unterschied müsse einer anderen Structurdifferenz zugeschrieben werden, als der der Lage der Radicale. Weiter wird gezeigt, dass die Methoxynitrobenzole, welche aus o- und p-Nitrophenol hergestellt sind, beide farblos sind. Daher wird es als gerechtfertigt betrachtet, wenn man Orthonitrophenol durch eine chinonartige Formel darstellt, indem

1) F. Stanley Kipping, Formation of a hydrocarbon $C_{18}H_{16}$ from phenylpropionic acid. Proc. chem. soc. **8**, p. 107 (1892). Dieser Kohlenwasserstoff krystallisirt in blassgelben Tafeln.

2) H. E. Armstrong, The origin of colour. II. The constitution of coloured nitrocompounds. Proc. chem. soc. **8**, p. 101 (1892).

3) Armstrong giebt als Zeit für Nietzkis Veröffentlichung „Berlin 1889“ an, während die erste Ausgabe 1888 erschien, in demselben Jahr, wo Armstrong seine erste Abhandlung schrieb.

nan den Hydroxylwasserstoff an die NO_2-Gruppe überträgt, wie es ähnlich ei der Umbildung von Nitrophenol zu Chinonhydroxim geschieht. Dieser Iypothese entsprechend wird der Name Chinonorthonitroxim statt o-Nitrohenol vorgeschlagen



Chinonartige Structur

)ber Paranitrophenol, obgleich selbst farblos, liefert farbige Derivate, und aher muss nach dieser Ansicht eine Aenderung der Structur vorgehen. Da ur p- und o-Verbindungen chinonartige Structur besitzen können, so müssen Ietanitroderivate farblos sein. Das aber ist nicht der Fall, da Metanitroanilin intensiv gelb ist. Natürlich kann diese Schwierigkeit umgangen werden, renn man annimmt, dass entweder das gewöhnlich erhaltene Metanitroanilin eine einheitliche Substanz ist, oder dass seine Structur nicht wirklich die ines Amidonitrobenzols ist. Offenbar ist aber keine andere Art der Dartellung möglich, und Armstrong und Kipping fanden, dass es unmöglich st, es farblos darzustellen, wenn sie auch sagen, es gäbe ein „practisch farbloses Benzoat". Man wird zum Studium dieser Frage zweckmässig die photoraphischen Curven von Hartley und Huntington heranziehen, die Farbe on Metanitroanilin rührt offenbar nicht von einer Verunreinigung her, da riederholte Umkrystallisation die Curve nicht änderte; es wird auch klar, rarum Ortho- und Para-Nitrophenol verschiedene Farbe haben. Die scheinar farblosen Krystalle von p-Nitrophenol sind in geschmolzenem Zustand deutich gefärbt; dies ist eine ganz häufige Erscheinung, da die Wirkung der Värme die Absorption nach längeren Wellen hin verschiebt, so dass die allemeine Absorption von Violett nach Blau rückt, daher das durchgelassene ,icht gelb wird. Der Grund, weshalb die Substanz als Krystall nicht farbig rscheint, ist der, dass die Krystalle weisses Licht brillant reflectiren und cheinbar gar kein Licht durchlassen, während doch nur an durchgelassenem ,icht die Farbe sichtbar werden kann, wenn sie auf Absorption beruht.)ber Paranitrophenol absorbirt von Ultraviolett bis zur Wellenlänge 4100, lso zwischen G und H des Sonnenspectrums, und die Absorption ist sehr ntensiv, da sie noch erkennbar ist in Lösungen, deren Verdünnung zwischen 1000 Alcohol und 1 : 10000 bis 15000 liegt. Paranitrotoluol erscheint in Crystallen glänzend weiss, geschmolzen schwach gelb; auch Dinitrobenzol scheint 1 langen dünnen Krystallen farblos, geschmolzen von grüngelber Farbe. Triphenylmethan endlich, welches eine prachtvolle im Tageslicht sichtbare violette 'luorescenz besitzt, bildet glänzend weisse Krystalle mit Perlmutterschimmer. Die Absorption reicht von Ultraviolett bis zum Violett. Seine Farbe sollte omplementär zu dem absorbirten Licht sein, und wenn vorsichtig geschmolzen,

zeigt es in der That eine blasse gelbe Farbe mit grünlichem Anflug, wie die Strahlen, welche in einem Beugungsspectrum nahe oberhalb der D-Linien liegen. Früher[1] war diese Substanz als farblos beschrieben worden, aber eine genauere Betrachtung der Absorptionscurve veranlasste die Prüfung einiger sorgsam gereinigter Proben: in einem Probirgläschen von 10 mm Dicke war die Farbe schwach sichtbar. Der Grund für diese Prüfung war, dass mit einem mg-Molecel der Substanz oder 0.244 g in 20 cm³ Alcohol, 10 mm Dicke alles Licht bei 3980 abschnitten; es wurde daher vermuthet, dass eine grössere Menge die Absorption etwas weiter in das Violett ausdehnen werde, und dann müsste die Substanz in durchgehendem Lichte eine schwache Farbe zeigen.

In sehr verdünnten Lösungen zeigt Anthracen ein deutliches und intensives Absorptionsband im Violett; auf Grund derselben Ueberlegung wurde es geschmolzen untersucht, und zeigte als Flüssigkeit eine schwache gelbgrüne Farbe. Dieselbe Farbe ist auch an sehr dünnen Krystallen erkennbar, aber die Substanz muss äusserst sorgfältig gereinigt werden, indem man sie zwei oder dreimal mit pulverisirten kaustischen Alkalien destillirt. Wie Triphenylmethan ist auch reines Anthracen prachtvoll fluorescirend, aber die Farbe ist mehr blauviolett.

De la Harpe und Van Dorp[2] erhielten einen rothen Kohlenwasserstoff, $C_{26}H_{16}$, Mantz[3] bestimmte sein Moleculargewicht und schrieb ihm die Formel zu:



Graebe[4] bewies, dass die Farbe wirklich der Substanz zukommt und desto glänzender wird, je mehr die Substanz gereinigt wird. Er schreibt die Farbe der Gruppe $>C:C<$ zu, da sowohl das Dibromid als der Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{18}$ farblos sind. Dazu sei bemerkt, dass die Gruppirung der centralen Kohlenstoffatome nicht allein die Farbe verursachen kann, sondern in Wahrheit die Vereinigung dieses Kernes mit vier Benzolringen, die wieder paarweise verbunden sind, also die Bildung von Molecеln mit grosser Structurdichte der Grund der Farbe ist. Der Benzolring besitzt unsichtbare Farbe, wie seine kräftige selective Absorption im Ultraviolett zeigt, und alle chemischen Reactionen, welche die Schwingungszahl des ganzen Molecels verkleinern oder die eines der darin vereinigten Benzolringe, verwandeln die unsichtbare Farbe in eine sichtbare. Wenn die Kohlenstoffgruppe $>C:C<$ mit H-Atomen oder mit Alkylradikalen verbunden wäre, so würde, wie man ruhig voraussagen kann, keine Farbe entstehen.

Dieser Kohlenwasserstoff wird Bi-diphenylenäthylen genannt, seine Farbe

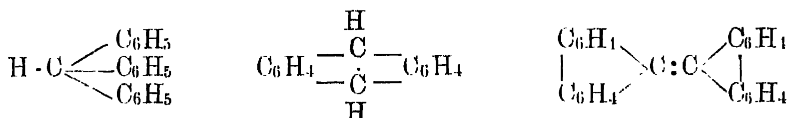
1) Report on chemical constitution and absorption spectra of organic substances. Rep. Brit. Ass. 1899.

2) C. de la Harpe und W. A. van Dorp, Ber. chem. Ges. 8. p. 1048—1050 (1875).

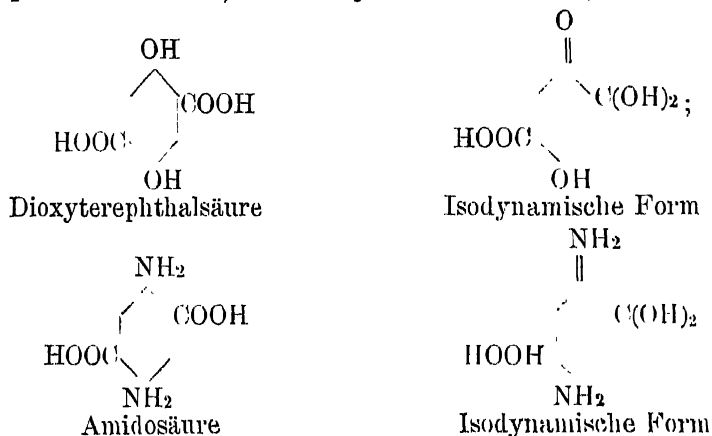
3) Mantz, Inaug. Dissert. Genf 1892.

4) C. Graebe, Ber. chem. Ges. 25. p. 3146—3149 (1892).

zeigt, dass er Violett, Blau und Grün absorbirt. Es liegt hier ein interessantes Beispiel für die Structuränderungen vor, welche die Umwandlung des unsichtbar gefärbten Benzolringes in eine gerade eben noch nicht sichtbar gefärbte Substanz, in eine schwach gefärbte, und drittens in eine stark gefärbte veranlassen.



Armstrong behandelt weiter zwei gefärbte Substanzen: Paradioxyterephtalsäure und Dihydropyromellithsäure und die entsprechenden Diamidosäuren. Sie lassen sich leicht als chinoide Verbindungen darstellen, wenn wir das Princip der Tautomerie, oder isodynamische Formen, annehmen.



Er bemerkt ganz richtig, dass der Character solcher Substanzen sich durch rein chemische Methoden kaum feststellen lässt bei der Leichtigkeit, mit der Veränderungen eintreten; das hat sich sehr deutlich bei der Untersuchung der Absorptionscurven von zahlreichen tautomeren Körpern gezeigt. Es ist aber zweifelhaft, ob Armstrongs Formel für Dioxyterephtalsäure einer isodynamischen Form entspricht; bei solcher Structur sollte es lebhaft oxydirende Eigenschaften zeigen, und darin dem Chinon ähneln. Aber er führt die Fälle der Aethylsalze von Diamidoterephtalsäure und Pyromellithsäure an, welche beide roth sind und mit Salzsäure farblose Salze liefern. Er hält die Zufügung von HCl für genügend, um die chromophore Gruppe C(NH)-C(OH)(NÄt) zu unterdrücken, welche sich in $C(NH_2 \cdot HCl)$-COOÄt verwandelt; Säuren würden suchen, die Substanzen in Amidoverbindungen umzuwandeln.

Es giebt nur einen untersuchten Fall, wo die Umwandlung aus einer farblosen in eine farbige Verbindung eintritt, ohne dass eine chemische Wirkung bekannt wäre: das ist die Lösung von Cotarnin in Alcohol oder Aether. Aber der Schluss, dass alle solche Farbenänderungen ein Beweis für isodynamische Aenderungen der Verbindungen seien, würde schwerlich zu rechtfer-

tigen sein. Wenn man z. B. die Einwirkung von Salzsäure untersucht, so findet man, dass die Hydrochloride von Basen wie Ortho- und Paratoluidin sich von ihren Basen durch schwächere Absorption unterscheiden, und zwar sowohl schwächere allgemeine als auch selective Absorption; solche Wirkung könnte leicht eine farbige Substanz in eine farblose umwandeln. Ferner sei eine anders geartete Wirkung erwähnt, nämlich, dass das scheinbar farblose feste Nitromethoxybenzol beim Schmelzen gelb wird. Angaben über die Farblosigkeit krystallisirter Körper sollten mit Vorsicht aufgenommen werden. So wird angegeben, Succinosuccinäthylester ändere seine Farbe; aber die Farbe ist grünlich und scheint dunkler zu werden bei Erhitzung bis zum Schmelzpunkt; das rührt nur daher, dass der Körper fest weisses Licht stark reflectirt, geschmolzen aber nicht; sonst lassen auch die Krystalle grünliches Licht durch wegen der Absorption im Violett.

Armstrongs Erklärung für die Constitution von Dioxyterephtalsäure beruht auf der Annahme der Existenz von Säuren (Carbohydrilsäuren), von welchen kein Beispiel bekannt ist; sie nimmt ferner eine Constitution von Benzol an, welche mit dessen physikalischen Eigenschaften nicht übereinstimmt.

Die Hydrazine von Chinolin[1]) sind sämmtlich glänzend gefärbt, einerlei, ob sie Ortho- oder Ana-(Meta-)derivate sind, und das passt nicht zu Armstrongs[2]) Speculationen, ebenso wenig die Fälle, wo Körper bei Tageslicht keine Fluorescenz zeigen, wohl aber starke bei electrischem Licht. Daher kann man nicht Fluorescenz als Beweis für eine Constitution betrachten, welche chinoid oder ähnlich einem gefärbten Körper wäre; denn diese Eigenschaft kommt einer Unzahl Substanzen zu, zu denen eine chinoide Formel nicht passt.

Daher geht Armstrong zu einer genaueren Erklärung über, auf welche Weise der sogen. „chinoide Mechanismus" die Ursache von Farbe sei:

„Ich möchte kurz gesagt vermuthen, dass in chinoiden Verbindungen zwei „Farbencentren" vorhanden sind, welche in den Formeln, die ich für gefärbte Körper gebraucht habe, den Symbolen ⊂⊃ entsprechen und durch sie ausgedrückt werden. Ich denke mir, dass diese Centren bei der Erzeugung von Farbe durch Vermittelung des durchgehenden Lichtes zusammenwirken. Substanzen, welche solche zusammenwirkenden Centren nicht besitzen, mögen allgemeine oder selective Absorption im Ultraviolett oder Infraroth haben, aber keine sichtbare Farbe. So, denke ich, kann man Rechenschaft geben über das Auftreten von Farbe in Körpern wie Diacetyl, $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$ und Dibenzoyl $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$, welche zwei benachbarte C⊂⊃O Gruppen enthalten, d. h. welche eine pseudo-orthochinonartige Structur haben, ohne Chinone zu sein.

Die Farbencentren können mit elastischen Gittern verglichen werden, um die durch Anhängung verschiedener Radicale bedingten Aenderungen dar-

1) S. J. Dufton, The hydrazines of quinoline. Trans. chem. soc. 61. p. 782—788 (1892).
2) H. E. Armstrong, Trans. chem. soc. 61. p. 789—790 (1892).

zustellen; um die Aenderungen des Farbentones darzustellen, kann man sich denken, die Gitter erführen longitudinale oder seitliche Deformationen, welche an Grösse und Character verschieden sind je nach dem angehängten Radical, und daher in verschiedener Weise die einfallenden Strahlen beeinflussten. Wie falsch auch vom physikalischen Standpunkt aus dies Bild scheinen mag, ich hoffe, es wird genügen, meine Meinung klar zu machen."

167. Nach H. W. Vogel[1]) studirten Girard und Pabst[2]) einige Farbstoffe, welche inzwischen Handelsartikel geworden waren. Fuchsin gab ein scharfes und intensives Absorptionsband auch in sehr verdünnter Lösung; das Sulfonsäure-derivat zeigte dasselbe Band etwas nach Roth verschoben und ein zweites im Beginn des Blau. Beide verschwinden bei Zusatz von Alkali bei gleichzeitiger Rothfärbung der Lösung. Methylgrün oder Trimethylrosanilindimethyldichlorid zeigt ein Spectrum, welches ähnlich dem von Malachitgrün ist, einem Derivat von Tetramethyldiamidotriphenylmethan, und dem von Brillantgrün; letzteres unterscheidet sich von Malachitgrün durch Substitution von vier Aethylen für vier Methyle, und ist daher direct diesem homolog; aber die Aehnlichkeit ihrer Spectra ist doch merkwürdig gross.

Gleiche Aehnlichkeiten fanden Girard und Pabst bei der Eosingruppe und ihren Methylderivaten. Sie bestätigten die Analogie der Absorptionsspectra von Farbstoffen bei gleichem Ursprung, indem sie eine ganze Reihe von Farbstoffen untersuchten, die von β-Naphtol und Diazoverbindungen stammen, wie Orange 2: Diazobenzol und β-Naphtolsulfonsäure; Ponceau RR: Diazo-Aethylxylol und β-Naphtoldisulfonsäure; Ponceau B: homolog zum vorigen; Biebricher Scharlach: Diazoazobenzol und β-Naphtolsulfonsäure; Bordeaux B und R: Diazonaphtalin und β-Naphtolsulfonsäure; Congoroth: Tetrazophenyl und β-Naphtolsulfonsäure.

Die Zeichnungen zeigen die Aehnlichkeit der Curven zwischen den Grenzen B und G des Sonnenspectrums erstens für die Triphenylmethanderivate und zweitens für die Diazoverbindungen.

168. Ch. Kopp bemerkte gemeinsame Charactere in methylirten Farbstoffen, von welchen folgende ein Beispiel geben:

1. Methylviolett (Geigy), Pentamethylirtes Pararosanilin, $C_{16}H_{12}N_3(CH_3)_5$
2. Methylgrün, Pararosanilintetramethyldimethyldichlorid, $C_{19}H_{13}(CH_3)_1 \cdot N_3(CH_3Cl)_2 \cdot ZnCl_2$
3. Methylblau (Geigy), Dimethyldiphenylaminblau, $C_{19}H_{12}(CH_2)_2 \cdot (C_6H_5)N_3$
4. Methylirte Eosine (L. Freund) $C_{20}H_5(CH_3)K_2Br_4O_5$.

1) H. W. Vogel, Die practische Spectralanalyse irdischer Stoffe. Nördlingen bei C. H. Beck 1877. Siehe p. 260.

2) Ch. Girard et Pabst, Sur les spectres d'absorption des quelques matières colorantes. C. R. **101**. p. 157—160 (1885).

3) Ch. Kopp, Analyse spectrale des couleurs methylées. Bull. soc. industr. de Mulhouse. **48**. p. 946—950 (1878).

Characteristische Absorptionsbänder:

1. Scharfes Band auf D,	bestehend bis zur Verdünnung	1 g in 250 Liter.	
2. „ „ zwischen C u. D	„ „ „	1 g in 65 „	
3. „ „ näher an C	„ „ „		

Es wird etwas ungenau gesagt, das Band entspreche Methyl und werde je nach der Farbe, dem Lösungsmittel und seinem Brechungsvermögen von B nach D hin verschoben. — Methylenblau giebt ein scharfes Band zwischen B und C in Verdünnungen von 1 g in 32 l bis zu 250 l; ein zweites zwischen 627 und D, welches nicht sehr beständig ist, hat eine mittlere Lage zwischen den Banden der obigen Substanzen 1 und 2.

Folgende 13 Substanzen, welche von Resorcin abstammen, wurden später[1]) untersucht. 1. Fluoresceïn, 2. Eosinkrystalle, 3. Methyleosin, 4. Tetrajodfluoresceïn, 5. Primrosegelb. 6. Lösliches Primrose, 7. Rubinin, 8. Phtalin. Die vier letzten Stoffe kamen von Durand et Huguenin, während die folgenden fünf von Ph. Mounet et Cie. stammen: 9. Chrysolin, 10. Gelbes Pyrosin, 11. Cyanosin, 12. Phloxin extra, 13. Rose bengale, rein.

Zwei Hauptaufgaben der Untersuchung waren: festzustellen, welchen Einfluss Homologie und Isomerie der organischen Radicale, die in die Farbstoffe eingeführt werden, auf den Farbenton und das Färbevermögen ausüben; und den Einfluss der Basicität von Säuren, welche mit basischen Farbstoffen vereinigt werden, zu finden.

Die Untersuchung von 60 Farben erwies den grossen Nutzen des Spectroscops für die Erkennung der Substanzen und für ihre quantitative Analyse nach der Methode abgestufter Verdünnung; aber es wird mit Recht bemerkt, dass man aus der Lösung eines g in einem l und Betrachtung des Spectrums nur in einer Schicht von 1 cm keinerlei brauchbare Schlüsse über eine chemische Beziehung zwischen Farbstoffen ziehen könne. Es wurde die wichtige Bemerkung gemacht, dass diese Farbstoffe im Allgemeinen fluoresciren, und es wurde ihre Farbe mit der des Fluorescenzlichtes verglichen. So fand sich:

	Farbe der Lösung	Fluorescenzfarbe
Fluoresceïn	gelb	Hellgrün
Primrosegelb	gelb	Gelb
Eosinkrystalle	orangegelb	Hellgrün
Chrysalin	orange	Hellgrün
Pyrosin		Dunkelgrün
Phloxin	dunkelroth	Orange
Cyanosin		Orange
Rose bengale	dunkelrosa	Gelblich braun

1) Ch. Kopp, Analyse spectrale des matières colorantes de la résorcine. Bull. soc. industr. des Mulhouse **49**. p. 199—204 (1879).

Farbe der Lösung		Fluorescenzfarbe
Methyleosin	rosa	Orange
Lösl. Primrose		Kaum sichtbar
Rubinin		Orange
Phtalin		Orange
Tetrajodfluoresceïn		Roth.

Eosin in concentrirter Lösung fluorescirt nicht, wohl, wenn verdünnt bis 1 g in 12 l (Hartley); Primrosegelb fluorescirt kaum concentrirt, gar nicht verdünnt. Zwischen den farbigen Derivaten von Resorcin besteht eine Familienähnlichkeit: In Verdünnung von 1 g auf 1 l zeigen sie Roth, Orange und Gelb in voller Intensität, mit den Linien A, B, C, D. Cyanosin und Rose bengale weichen etwas ab, indem sie Gelb gut durchlassen erst bei Verdünnung auf 4 l.

Substanzen von bekannter Zusammensetzung zeigen folgende Charactere: Fluoresceïn oder Resorcinphtaleïn:

Bei Verdünnung auf 1 g in 1 l ist grün sichtbar, bei 32 l Blau. Die dunkelgrünen Strahlen werden absorbirt, so dass F erst bei 256 l sichtbar wird.

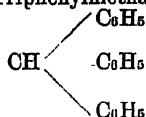
Tetrajodfluoresceïn oder Erythrosin zeigt ein sehr scharfes Band zwischen E und b, welches bei einer Verdünnung auf 64 l zu verschwinden beginnt. Tetrabromfluoresceïn oder Eosin zeigt denselben Character, aber das Band ist beständig bis zu 128 l.

Die Verwandtschaft zu Fluoresceïn von Farben unbekannter Zusammensetzung wurde bestimmt durch Vergleich ihrer Spectra mit denen von Fluoresceïn und dessen Derivaten von bekannter Zusammensetzung.

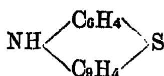
169. Eine der vollständigsten Untersuchungen über Absorptionsspectra wurde von Bernthsen[1]) für eine grosse Zahl nahe verwandter Stoffe durchgeführt. Die chemische Constitution jeder Substanz war sorgfältig untersucht. Methylenblau ist ein prachtvoller blauer Farbstoff, welcher Schwefel lenthält; seine Entdeckung verdanken wir Caro[2]). Lauth erhielt einen ähnichen Körper aus derselben Muttersubstanz, dem Thiodiphenylamin, und nannte ihn Thionin. Während sie einerseits vollständig analog den Triphenylmethanderivaten sind, zeigt die Constitution der verschiedenen Derivate manche Analogien mit den Diphenylaminen und den Indophenolen. Die Verwandtschaft dieser drei Klassen von Farbstoffen zeigt sich auch darin, dass sie alle die Amido- oder Oxygruppen in Parastellung zum Imidstickstoff resp. Methinkohlenstoff enthalten. Die folgende Tabelle, in welcher der Einfachheit halber die Leukoverbindungen der Farbstoffe statt dieser selbst aufgeführt werden, veranschaulicht die angedeuteten Beziehungen (wobei die horizontalen Glieder einander entsprechen):

1) A. Bernthsen, Studien in der Methylenblaugruppe. Liebig's Ann. **230**. p. 73—211 (1885).
2) Englisches Patent 3751, 9./10. 1877.

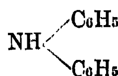
Triphenylmethan

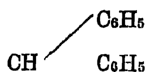


Thiodiphenylamin

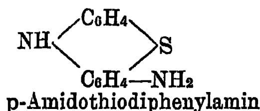


Diphenylamin

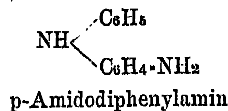




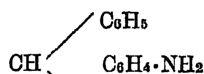
Monamidotriphenyl Methan.



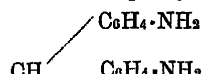
p-Amidothiodiphenylamin



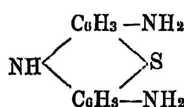
p-Amidodiphenylamin



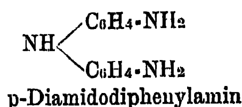
Diamidotriphenylmethan



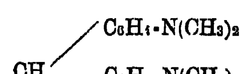
Paraleukanilin



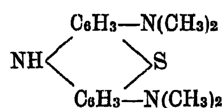
Leukothionin (u. Isomere)



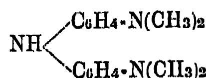
p-Diamidodiphenylamin



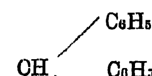
Leukokrystallviolett



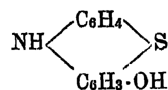
Leukomethylenblau.



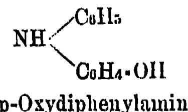
Tetramethyldiamidodiphenylamin (Leukodimethylphenylen) grün



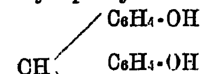
Oxytriphenylmethan



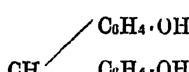
Oxythiodiphenylamin



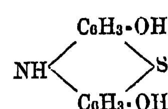
p-Oxydiphenylamin



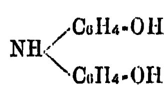
Leukobenzaurin



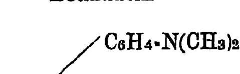
Leukaurin

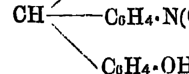


Leukothionol

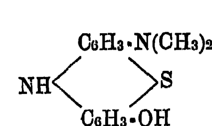


Dioxydiphenylamin. (Leukochinonphenolimid)

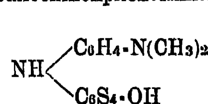




(intermediär) Oxytetramethyldiamidotriphenylmethan.



Leukomethylenviolett



Leuko-Indophenol (der Benzolreihe) oder Leukophenolblau.

Der Zusammenhang zwischen den einzelnen Thiodiphenylaminderivaten ist zwar nicht erschöpfend, aber doch in den wichtigsten Fällen eingehend untersucht worden; so ist der Abbau des Methylenblaus über Methylenviolett in Thionol, wie jener des Thionins über Thionolin in Thionol vollständig durchgeführt.

Mit der Aenderung der Zusammensetzung ist eine Veränderung der Farbe verbunden derart, dass ein Austausch der Gruppe $=NH$ resp. $=(CH_3)_2Cl$ gegen O die Farbe nach Roth hin, umgekehrt der Eintritt von Methylengruppen die rothe resp. violette Farbe nach Blau hin verändert (auch die Beständigkeit erhöht).

In folgender Tabelle sind die wichtigsten Farbstoffe dieser Classe und ihre Absorptionsstreifen beschrieben, zum Vergleich auch jene des Fuchsins, Krystallvioletts und Anilinblaus (wasserlöslich, OB) hinzugefügt. Die Absorptionsspectra sind in der Zeichnung für drei verschiedene Concentrationen vermerkt; die stärksten Absorptionen beziehen sich fast alle auf Lösungen von 1:15000, die mittleren auf 1:60000 in dickerer, die schwachen auf 1:60000 in dünnerer Schicht.

	Wellenlänge in $\mu\mu$				Farbe der Lösung	Oberflächenfarbe	Farbe der Lösung in	
	λ	λ'	λ''	λ'''			conc. H_2SO_4	conc. HCl
ylenblau, HCl-z	690	670	(620)		blau	broncef., indigof., grün	grün	blau (Stich grünlichblau)
ylenazur, HCl-z	665	650	600		blau, Stich violett, Fluorescenz roth	broncef., grün	„	blau
ylenviolett, l-Salz	650	(635)	585		grauviolett bis violett	schwärzlich	(violett) blau	„
ylenviolett, frei	640	625	(575)		blauviolett, Fluorescenz roth	cantharidengrün	„	„
in, HCl-Salz	625	605	(565)	470	violett, Ablauf blau	—	—	reinblau
in, frei	620	610	—		viol.roth, Fluor.roth	braungeblich, grün	grün	„
othiodiphenyl-d, $ZnCl_2$-Doppelsalz	620	605	560		violettroth, Ablauf violett	kupferf. braun, schwach broncef.	grün, Ablauf gelbgrün	violettroth
ionin, HCl-Salz	580	(535)	—		violettblau, Ablauf roth	grün	violett	„
olin, HCl-Salz	605	(595)	555		purpurroth	—	(violett) blau	blauviolett
olin, frei	605	595	560		violettpurpurn, Ablauf violett, Fluor. roth	grün (gelblichgrün)	„	„
ol, HCl-Verdung in NaOH	605	595	(515)		violett, Fluorescenz roth	HCl-Verbdg.: grün	blau (blauviolett)	roth
iodiphenylimid	—	—	—		(braun)	braun	schwärzlich blau	—
sin	560	550	—		—	—	gelb	gelb
ylviolett (Hexathyl)	605	600	(550)		—	—	gelbroth	orange
iblau (6B)	640	590	—		—	—	blutroth	braun

Die Lösungen waren in ein gewöhnliches Indigoprisma gefüllt. Die vorstehende Zusammenstellung enthält unter λ die ungefähre Angabe der Wellenlängen derjenigen Strahlen, bei welchen im Spectrum sehr verdünnter Lösungen der helle rothe Streifen nach Violett hin ziemlich scharf abschneidet, und

unter λ' und λ'' die Wellenlängen, welche der ungefähren Mitte der Absorptionsstreifen entsprechen.

170. Von grossem Interesse ist das Studium der Beziehungen zwischen den molecularen Schwingungscurven der Kohlenwasserstoffe Benzol und Triphenylmethan und der complicirteren Verbindungen, welche von ihnen abgeleitet werden können, wie der Triphenylmethanfarben und der Azobenzolfarben.

Es braucht hier nicht gesagt zu werden, dass die Farbe darauf beruht dass ein Theil des weissen Lichtes von solchen Körpern absorbirt wird. Daher ist es klar, dass die Farbe eines Körpers sichtbar oder unsichtbar sein kann. Sichtbar ist sie, wenn die Absorption zwischen den Grenzen des sichtbaren Spectrums, etwa 7950 und 3933 A erfolgt. Die Körper, welche Witt Chromogene genannt hat, sind entweder unsichtbar farbig, oder sehr schwach sichtbar, weil ihre continuirliche oder selective Absorption sich auf das Violett beschränkt, wie bei Anthracen und den Ortho- und Paranitrophenolen; oder die Absorption kann auch im Sichtbaren liegen, aber so schwach sein, dass sie nicht bemerkt wird. Der Character der Absorptionscurven erklärt natürlich auch die Unterschiede des Farbentones, der in verschiedenen Lösungen von Farbstoffen und farbigen Salzen auftritt.

Als mehr oberflächliches Untersuchungsmittel ist schon die Anwendung von keilförmigen Absorptionsgefässen besprochen; man kann aus der Betrachtung so erzeugter Absorptionscurven eine ganze Reihe von Thatsachen erschliessen[1]). Aber sehr viel weiter führt die zuverlässigere, wenn auch umständlichere Untersuchungsmethode von Hartley und die Darstellung durch moleculare Schwingungscurven.

Die molecularen Schwingungscurven der oben genannten Stoffe wurden durch Hartley[2]) festgestellt. Die Messungen und Zeichnungen beziehen sich sowohl auf das sichtbare wie auf das ultraviolette Spectrum. Die Messungen im Sichtbaren geschahen mit einem Spectroscop, welches ein Compound-prisma von Grubb enthielt, das den Abstand der D-Linien noch messen liess, einen Theilkreis, und im Ocular eine Spitze, welche auf die Ränder der Banden in solcher Lage eingestellt wurde, dass sie kaum mehr zu sehen war. Die Ablesungen am Theilkreis wurden in Wellenlängen und Schwingungszahlen umgerechnet mit Hilfe der Fraunhoferschen und 62 Funkenlinien. Die Fraunhoferschen Linien, welche in die Tafeln eingetragen sind, entsprechen folgende Schwingungszahlen und Wellenlängen in A.

	A	B	C	D	E	F	G	H	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
$1/\lambda$	1314	1455	1523	1696	1897	2056	2321	2519	2542	2618	2683	2793	2907	2976	3044	3145	3225	3311
λ	7604	6867	6562	5892	5269	4860	4307	3967	3933	3820	3727	3580	3440	3360	3285	3179	3100	3020

1) Vergleiche § 39.

2) W. N. Hartley, Researches on the relation between the molecular structure of carbon compounds and their absorption spectra. Part. VIII. A study of coloured substances and dyes. Trans. chem. soc. 51. p. 153—202 (1887).

Zu den Figuren ist noch Folgendes zu bemerken: Wenn zwischen der Grenze des Spectrums im Roth und dem Beginn der Curve ein Stück fehlt, so bedeutet das, dass hier auch bei der dicksten Schicht alles Licht durchgelassen wurde. So lässt z. B. (Fig. 72) Benzol alles durch zwischen A und $\frac{1}{\lambda}$ 3750, Triphenylmethan lässt alles durch zwischen A und H. Fälle, in denen das Licht vollkommen absorbirt wird, sind dadurch angedeutet, dass die Curve über der Scala durch eine punktirte Linie fortgesetzt ist, wie bei Rosanilinhydrochlorid. — Für Figur 72 beachte man noch, dass die Curve für Benzol nach derselben Scala gezeichnet ist, wie für die übrigen Substanzen; die Curven sind alle direct vergleichbar.

Es ist schon früher (p. 173) gesagt, dass die Originallösung womöglich immer 1 mg-Molecel in 20 cm³ enthält; sie wird in Schichten von 5 bis 1 mm Dicke untersucht, dann auf das Fünffache verdünnt u. s. w.

Es ergibt sich Folgendes:

	Volumen, das 1 mg-Molecel enthält	Proportionale Dicke der untersuchten Schicht	Proportionaltheile der Lösung, die 1 mg-Molecel enthalten, beobachtet durch 1 mm Schicht
Originallösung	20 cm³	1 mm— 5 mm	$\frac{1}{5}$
Erste Verdünnung 1 : 5	100 cm³	5 mm— 25 mm	$\frac{1}{25}$
Zweite Verdünnung 1 : 5	500 cm³	25 mm— 125 mm	$\frac{1}{125}$
Dritte Verdünnung 1 : 5	2500 cm³	125 mm— 625 mm	$\frac{1}{625}$
Vierte Verdünnung 1 : 5	12500 cm³	625 mm—3125 mm	$\frac{1}{3125}$

In den folgenden Figuren findet man immer rechts als Ordinaten die proportionale Dicke der Schicht, links die Proportionaltheile der Lösung, die 1 mg-Molecel enthalten, angeschrieben.

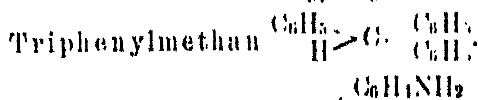
Wenn zwei oder mehr Curven in derselben Figur für Lösungen gelten, die nach der Angabe sich auf verschiedene Concentration beziehen, so ist die für die concentrirteste Lösung geltende Curve auf die gleichen Dimensionen reducirt, wie die Curve der verdünntesten Lösung. — Bei den Curven Fig. 78, Tropäolin 000 Nr. 1 und 2, sind nicht genaue moleculare Proportionen benutzt, aber es ist dafür eine Correctur angebracht worden.

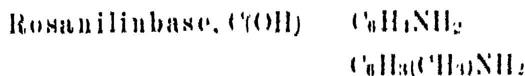
Im Ganzen lassen sich Absorptionsbänder im Ultraviolett besser messen, als im Sichtbaren; denn nicht nur sind sie meist schärfer begrenzt, sondern häufig liegt an der Grenze eine der zahlreichen Funkenlinien; ausserdem ist die Dispersion des Prismas hier viel grösser. Die Gegend bei G ist sowohl mit dem Auge als durch Photographie untersucht.

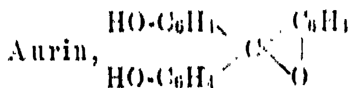
Die Namen und Formeln der untersuchten Stoffe sind folgende:

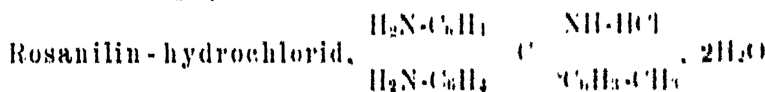
Benzol C_6H_6.

Triphenylmethan und seine Derivate.

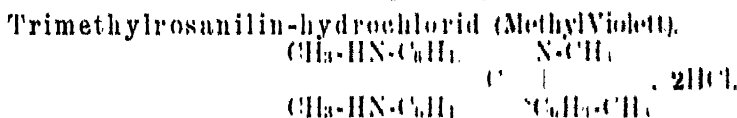

Triphenylmethan $\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$


Rosanilinbase, $C(OH) \begin{cases} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \\ C_6H_3(CH_3)NH_2 \end{cases}$

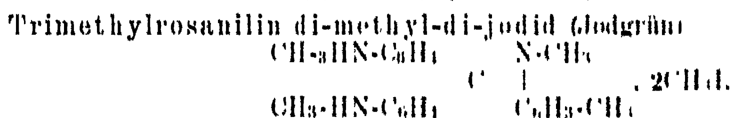

Aurin, $\begin{matrix} HO\text{-}C_6H_4 \\ HO\text{-}C_6H_4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ O \end{matrix}$


Rosanilin-hydrochlorid, $\begin{matrix} H_2N\text{-}C_6H_4 \\ H_2N\text{-}C_6H_4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} NH\text{-}HCl \\ C_6H_3\text{-}CH_3 \end{matrix}$. $2H_2O$

Trimethylrosanilin-hydrochlorid (MethylViolett).

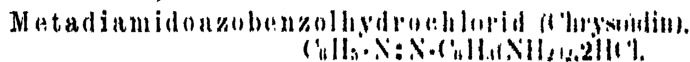

$\begin{matrix} CH_3\text{-}HN\text{-}C_6H_4 \\ CH_3\text{-}HN\text{-}C_6H_4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} N\text{-}CH_3 \\ | \\ C_6H_3\text{-}CH_3 \end{matrix}$. $2HCl$.

Trimethylrosanilin di-methyl-di-jodid (Jodgrün)

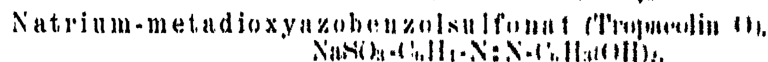

$\begin{matrix} CH_3\text{-}HN\text{-}C_6H_4 \\ CH_3\text{-}HN\text{-}C_6H_4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} N\text{-}CH_3 \\ | \\ C_6H_3\text{-}CH_3 \end{matrix}$. $2CH_3J$.

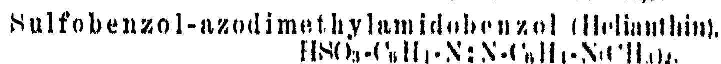
Azobenzol und Derivate

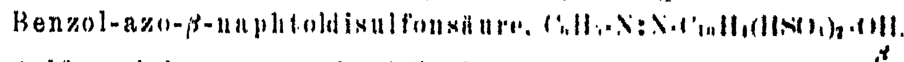

Azobenzol, $C_6H_5\text{-}N{:}N\text{-}C_6H_5$.

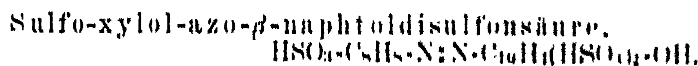

Metadiamidoazobenzolhydrochlorid (Chrysoïdin).
$C_6H_5\text{-}N{:}N\text{-}C_6H_3(NH_2)_2.2HCl$.

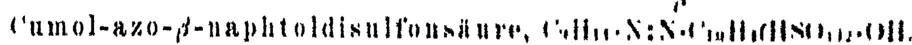

Triamidoazobenzol (Bismarckbraun)
$C_6H_4\text{-}NH_2\text{-}N{:}N\text{-}C_6H_3(NH_2)_2$.

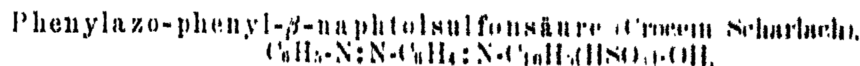

Natrium-metadioxyazobenzolsulfonat (Tropaeolin O).
$NaSO_3\text{-}C_6H_4\text{-}N{:}N\text{-}C_6H_3(OH)_2$.

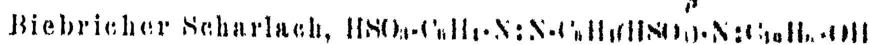

Sulfobenzol-azodimethylamidobenzol (Helianthin).
$HSO_3\text{-}C_6H_4\text{-}N{:}N\text{-}C_6H_4\text{-}N(CH_3)_2$.


Benzol-azo-β-naphtoldisulfonsäure, $C_6H_5\text{-}N{:}N\text{-}C_{10}H_4(HSO_3)_2\text{-}\underset{\beta}{OH}$.

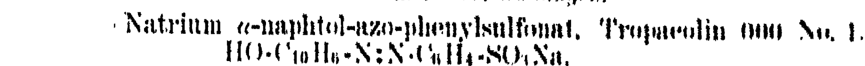
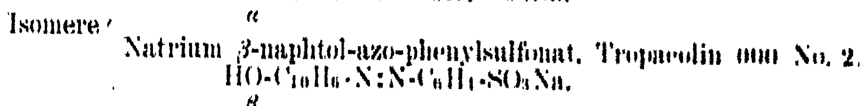

Sulfo-xylol-azo-β-naphtoldisulfonsäure.
$HSO_3\text{-}C_8H_8\text{-}N{:}N\text{-}C_{10}H_4(HSO_3)_2\text{-}\underset{\beta}{OH}$.

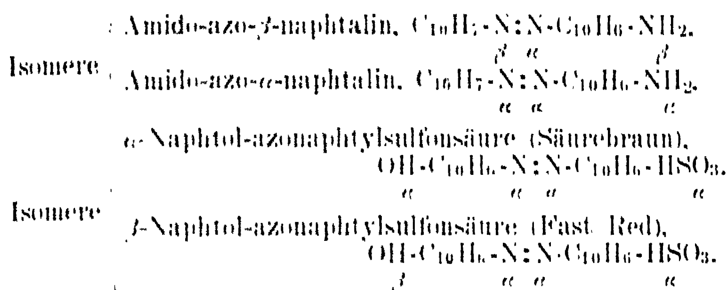

Cumol-azo-β-naphtoldisulfonsäure, $C_9H_{11}\text{-}N{:}N\text{-}C_{10}H_4(HSO_3)_2\text{-}\underset{\beta}{OH}$.


Phenylazo-phenyl-β-naphtolsulfonsäure (Croceïn Scharlach).
$C_6H_5\text{-}N{:}N\text{-}C_6H_4{:}N\text{-}C_{10}H_5(HSO_3)\text{-}\underset{\beta}{OH}$.


Biebricher Scharlach, $HSO_3\text{-}C_6H_4\text{-}N{:}N\text{-}C_6H_3(HSO_3)\text{-}N{:}C_{10}H_6\text{-}\underset{\beta}{OH}$

Isomere Verbindungen.



Isomere {
Natrium α-naphtol-azo-phenylsulfonat. Tropaeolin 000 No. 1.
$\underset{\alpha}{HO}\text{-}C_{10}H_6\text{-}N{:}N\text{-}C_6H_4\text{-}SO_3Na$.
Natrium β-naphtol-azo-phenylsulfonat. Tropaeolin 000 No. 2.
$\underset{\beta}{HO}\text{-}C_{10}H_6\text{-}N{:}N\text{-}C_6H_4\text{-}SO_3Na$.



Isomere { β-Amido-azo-β-naphtalin, $\overset{\beta}{C_{10}H_7}-\overset{\alpha}{N}:N-C_{10}H_6-\overset{\beta}{NH_2}$.
α-Amido-azo-α-naphtalin, $\underset{\alpha}{C_{10}H_7}-\underset{\alpha}{N}:N-C_{10}H_6-\underset{\alpha}{NH_2}$.

Isomere { α-Naphtol-azonaphtylsulfonsäure (Säurebraun), $\underset{\alpha}{OH}-C_{10}H_6-\underset{\alpha}{N}:\underset{\alpha}{N}-C_{10}H_6-\underset{\alpha}{HSO_3}$.
β-Naphtol-azonaphtylsulfonsäure (Fast Red), $\underset{\beta}{OH}-C_{10}H_6-\underset{\alpha}{N}:\underset{\alpha}{N}-C_{10}H_6-\underset{\alpha}{HSO_3}$.

Vergleicht man die angegebene Constitution der Substanzen und die Curven, so kann man die gleichzeitige Aenderung beider erkennen. Wenn in Benzol für H Methyl substituirt wird, so verschmelzen drei Bänder zu einem und die Schwingungen werden verlangsamt. Bei Triphenylmethan ist der allgemeine Character der von Benzol, aber die Curve hat sich verändert, in einer Weise, die man nach der Constitution erwarten kann: erstlich ist nur ein Band vorhanden mit Andeutung eines zweiten angelagerten; zweitens hat die Intensität sehr zugenommen, drittens ist die Schwingungszahl erheblich kleiner. Während bei Benzol die Absorption im Ultraviolett zwar sehr gross ist, so ist sie doch gering im Vergleich zu der dreier durch C verbundener Benzole, wie bei Triphenylmethan. 1 mg-Molecel Benzol in 20 cm^3 Alcohol beginnt Strahlen mit den Schwingungszahlen 3760 und 1330 durchzulassen, während 1 mm solcher Lösung nahezu alle Strahlen bis $\frac{1}{\lambda}$ 1650 durchlässt. (Fig. 72). Bei Triphenylmethan lassen 20 mm der gleich concentrirten Lösung nichts jenseits H oder $\frac{1}{\lambda}$ 2510 durch, während 1 mm einer Lösung von 1 mg-Molecel in 2500 cm^3 Strahlen bis $\frac{1}{\lambda}$ 1560 durchlässt, und bei einer Dicke von 1 mm das zweite Absorptionsband noch sichtbar ist. Dieser Unterschied in der Intensität und die grössere Wellenlänge der absorbirten Strahlen rührt von der Vereinigung der drei Benzolringe durch ein C her.

Die Einführung der Imido- und Amido-Gruppen in Triphenylmethan bei der Bildung der Rosanilin-base bewirkt, dass das Molecel alle Strahlen jenseits C, $\frac{1}{\lambda}$ 1250, absorbirt. 5 mm einer Lösung, welche 1 mg-Molecel in 100 cm^3 Alkohol enthält, zeigt Absorption zwischen 1670 bis 2450; eine Schicht von 1 mm der Lösung von 1 mg-Molecel in 12500 Alcohol zeigt ein Band zwischen 1770 und 1880, aber eine Schicht von 3 mm lässt alle Strahlen bis 4660 durch (Fig. 73).

Wenn Hydroxyle und ein O-Atom in Triphenylmethan eintreten, wie bei Aurin, so wird das Absorptionsvermögen stark vermehrt, indem das Band von Ultraviolett bis Orange reicht. Auch die Beständigkeit ist grösser: 1 mg-Molecel in 100 Alcohol absorbirt in 5 mm dicker Schicht alle Strahlen jenseits 1770, während 3 mm der Lösung in 2500 Alcohol ein Band zwischen 2060 und 2130 zeigen. 1 mm derselben Lösung lässt practisch das ganze Spectrum

durch (Fig. 71). Es ist klar, dass hier die Hydroxyle und der Sauerstoff einen kräftigen Chromophor bilden.

1 mg-Molecel Rosanilinhydrochlorid in 100 Alcohol absorbirt bei einer Dicke von 20 mm alle Strahlen jenseits C, oder zwischen B und C; 1 mm absorbiren alles jenseits 1600, 3 mm alles zwischen 1600 und 2500. Das erste Absorptionsband zwischen 1770 und 1850 verschwindet erst bei einer Verdünnung auf 12500 bei 1 mm Dicke: es ist noch messbar bei 2 mm. Die Curve von Triphenylmethan ist der von Rosanilinhydrochlorid ähnlich, aber unterscheidet sich dadurch, dass schon bei der geringeren Verdünnung auf 2500 cm^3 alles Licht durchzugehen beginnt.

Durch Einführung von drei Methylgruppen in das Rosanilinsalz, wie in Methylviolett, wird die Undurchsichtigkeit stark vermehrt. Eine Lösung von 1 in 100 Alcohol lässt keinerlei Licht durch, wenn die Dicke 20 mm übersteigt; 5 mm absorbiren zwischen 1500 und 2500, 1 mm lassen Licht zwischen G und H durch; selbst bei 2 mm einer Verdünnung auf 12500 zeigte sich eine Spur des Absorptionsbandes, während alle übrigen Strahlen bis 1400 durchgelassen werden. (Siehe Fig. 72.)

Wenn zwei Methyljodide in Methylviolett eingeführt werden, so lässt eine Lösung 1:100 Wasser in 10 mm nichts durch. 5 mm derselben Lösung lassen durch zwischen 1330 und 1390, absorbiren bis 2030, lassen durch bis 2190, absorbiren bis 2770, lassen durch bis 2890. 2 mm einer Lösung 1:2500 lassen alles bis 4660 durch (Fig. 72). Obgleich also alle sichtbaren und ultravioletten Strahlen ungewöhnlich stark absorbirt werden, ist die Intensität geringer als bei Rosanilinhydrochlorid oder gar Methylviolett.

Mit Hülfe der molecularen Schwingungscurven lassen sich für die Farbstoffe die Eigenschaften, welche ihnen färbende Kraft verleihen, leicht studiren.

Nicht weniger instructiv ist eine Prüfung der Curven für die Azobenzolderivate. Sie erweisen sich alle als Variationen der Azobenzolcurve, und daher ist es erklärlich, dass ihre Farben nur verschiedene Nuancen von Orange, Roth und Braun sind. Sie zeigen, von welcher Wichtigkeit die Stickstoffgruppe —N═N— für die Entwicklung der Farbe ist, und wie relativ gleichgültig die Constitution der Kohlenwasserstoffradicale ist, falls sie nur den Benzolcharacter haben. Bei allen Azobenzol- und Azonaphtalin-Curven findet man im Ganzen die gleiche Beständigkeit wie bei Chrysoidin, oder wenigstens keine grössere, d. h. ihr Absorptionsvermögen verschwindet bei einer Verdünnung von 1 mg-Molecel auf 2500 des Lösungsmittels, in manchen Fällen schon bei 1:500. Bei den Triphenylmethanfarbstoffen war die grösste Verdünnung 1:12500 (Fuchsin, Methylviolett und Jodgrün). Es könnte scheinen als ob dies grössere färbende Kraft bedeute, und in der That besitzt die Rosanilingruppe stärkeres Färbevermögen, als die Tropäoline, wie die Curven es zeigen. Aber obgleich die Farbe von Jodgrün dunkel ist, ist die Färbekraft schwächer als die von Methylviolett und diese schwächer als die von

Fuchsin. Der Grund liegt wahrscheinlich in der Beständigkeit, mit der gewisse farbige Strahlen durchgelassen werden, wie z. B. die Strahlen zwischen 1330 und 1500 bei Rosanilin, während die Strahlen bei 1100 durch Methylviolett verdunkelt werden, wenn man eine Schicht von 25 mm der Lösung 1:100 anwendet, wegen eines ins Ultraroth reichenden Absorptionsbandes. Aus demselben Grunde ist eine gleich concentrirte Lösung von Jodgrün undurchsichtig für Roth, wenn die Schicht dicker als 5 mm wird. Die Färbekraft auf der Faser hängt von anderen Bedingungen ab, als die Färbekraft für ein Flüssigkeitsvolumen. Der Eintritt von Methyl in die auxochromen Amidogruppen bedingt die Aenderung der Rosanilinfarben von Roth zu Violett.

Die Curven der isomeren Tropäoline sind von Interesse, weil OOONr1 von OOONr2 nur dadurch verschieden ist, dass im ersten Fall OH sich in der α-Stellung des Naphtols befindet, im zweiten Fall in der β-Stellung. Das Gleiche gilt für den Unterschied zwischen Säurebraun und Fast red, wo OH sich auch in der α- resp. β-Stellung befindet. Da es sich hier um Substanzen von hohem Moleculargewicht handelt, ist die Wichtigkeit der Stellung evident.

Es mag noch erwähnt werden, dass die Rosanilinbase krystallinisch zwar weiss ist, aber in Alcohol rothe Lösung giebt.

Die folgende Tabelle[1] giebt die Messungen der Schwingungszahlen der 6 Absorptionsbanden in der molecularen Schwingungscurve von **Benzol.** Dabei ist 1 mg-Molecel oder 0,078 g in 20 cm³ Alcohol gelöst, und die Dicke der Schicht ändert sich von 25 mm bis 1 mm.

Schicht	I		II		III		IV		V		VI	
25 mm	3691	3727										
20 mm	3691	3727										
10 mm	3691	3730	3755	3883								
5 mm	Kaum sichtb.		3802	3854	3886	3947	3979	4043	4075	4128	4170	4189
4 mm			3802	3847.5	3883	3947	3979	4010	4075	4122.5	4170 –	4215
3 mm			3812	3847.5	3915	3937	3995	4030	4100 –	4120	4190	4210
2 mm			3812	3847.5	3915	3937	3995	4030	4100	4120	4190	4210
1 mm			3819	3847.5	3915	3934	4001	4021	4103	4116	4202	4208.5
Maximum der Absorption	3730		3847		3934		4021		4116		4205	

In den folgenden Tabellen soll nur die Lage der Absorptionsbänder der untersuchten Stoffe in Schwingungszahlen und Wellenlängen angeführt werden. Genaueres sehe man in der Abhandlung von Hartley.[2]

1) W. N. Hartley and J. J. Dobbie, Notes on the absorption bands in the spectrum of benzene. Trans. chem soc. **73.** p. 695—697 (1898).

2) W. N. Hartley, Researches on the relation between the molecular structur of carbon compounds and their absorption spectra. Part. VIII. A study of coloured substances and dyes. J. chem. soc. **51.** p. 152—202 (1887).

Triphenylmethan, Moleculargewicht = 244. $CH(C_6H_5)_3$ (Fig. 72).

Dicke der Schicht	Band I: 0.244 g in 20 Alcohol 1/λ	λ	Band I: 0.244 g in 100 1/λ	λ	Band II: 0.244 g in 500 Alc. 1/λ	λ	Band II: 0.244 g in 2500 1/λ	λ
8 mm	252—329	398—303			—			
7 mm	252—329	398—303						
6 mm	252—329	398—303						
5 mm	253—329	395—303	257—298	389—334			382—411	261—243
4 mm	254—315	394—317	257—368	389—373			389—403	256—247
3 mm	254—315	394—317	257—268	389—373	382—433	261—231	389—403	256—247
2 mm	254—315	394—317			382—431	261—231	389—403	256—247
1 mm	256—298	390—334			382—413	261—242		

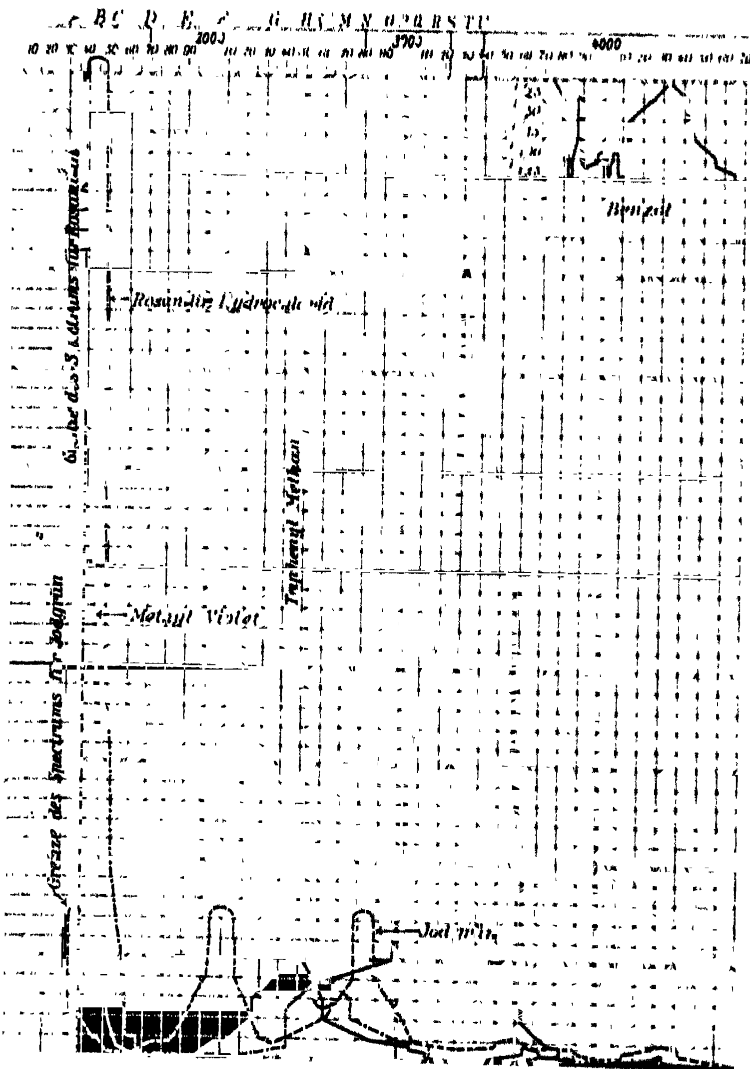


Fig. 72.

Rosanilinbase (Fig. 73).

Dicke der Schicht	0.301 g in 100 Alcoh. Band I		0.301 g in 500 Alcohol Band I		0.301 g in 500 Alcohol Band II		0.301 g in 2500 Alcohol Band I		0.301 g in 2500 Alcohol Band II		0.301 g in 2500 Alcohol Band III	
	1 λ	λ	1 λ	λ	1 λ	λ	1 λ	λ	1 λ	λ	1 λ	λ
5 mm	166—244	600—410	166—225	600—441	—	—	172—221	580—452	332—364	300—274	—	—
4 mm	166—235	600—425	166—225	600—441	—	—	172—216	580—462	332—353	300—283	403—433	247—231
3 mm	166—235	600—425	169—225	591—441	—	—	172—209	580—478	335—349	298—286	414—432	241—231
2 mm	166—225	600—441	170—225	586—441	—		174—206	574—484	—	—	—	—
1 mm	166—225	600—441	172—221	580—452	332—364	300—274	177—193	562—516	—	—	—	—

Bei der Verdünnung 0.301 g in 12500 Alcohol ist nur noch das erste Band sichtbar, bei 5 mm: 177—193, resp. 562—516, bei 4 mm: 177—188, resp. 562—530.

Aurin (Fig. 74).

Dicke der Schicht	0.290 g in 100 Alcoh. Band I		0.290 g in 500 Alcohol Band I		0.290 g in 500 Alcohol Band II		0.290 g in 2500 Alcoh. Band I	
	1 λ	λ	1 λ	λ	1 λ	λ	1 λ	λ
5 mm	—	—	188—288	530—346			198—225	504—441
4 mm	177—306	562—326	192—277	520—361		—	202—225	494—441
3 mm	181—304	550—328	193—277	516—361	349—389	286—256	206—213	484—467
2 mm	183—297	545—336	195—247	511—405	364—389	274—256	—	—
1 mm	188—288	530—346	198—225	504—441			—	

Rosanilin Hydrochlorid. $C_{20}H_{20}N_3Cl$ (Fig. 72).

Dicke der Schicht	0.3375 g in 100 Alcoh. Band I		0.3375 g in 500 Alcohol Band I		0.3375 g in 500 Alcohol Band II		0.3375 g in 2500 Alcohol Band I		0.3375 g in 2500 Alcohol Band II		0.3375 g in 12500 Alcoh. Band I	
	1 λ	λ	1 λ	λ	1 λ	λ	1 λ	λ	1 λ	λ	1 λ	λ
5 mm	—	—	162—244	614—410	—	—	169—219	591—456	322—364	310—274	174—205	574—487
4 mm	—	—	166—236	600—423		—	169—211	589—472	329—364	303—274	174—200	572—499
3 mm	160—250	624—389	166—236	600—423	—	—	171—209	584—478	332—349	300—286	177—185	562—540
2 mm	161—247	619—405	167—226	598—440	—	—	172—207	580—481	332—349	300—286	177—185	562—549

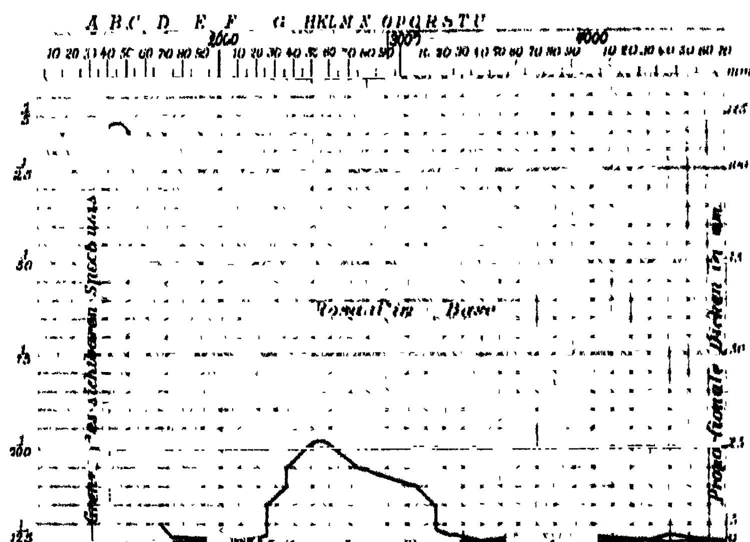


Fig. 73.

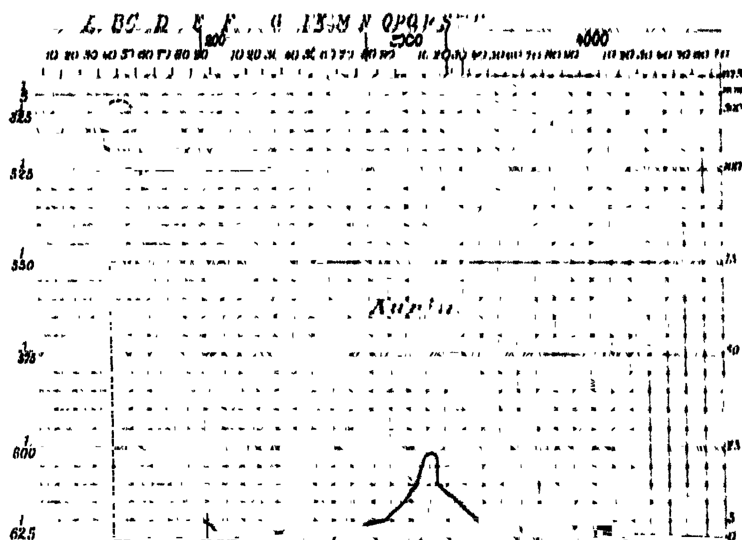


Fig. 74.

Methylviolett $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N.2HCl$ (Fig. 72)

Dicke der Schicht	0.416 g in 100 Alc.		0.416 g in 500 Alcohol						0.416 g in 2500 Alcohol					
	Band I		Band I		Band II		Band III		Band I		Band II		Band III	
	1/λ	λ	1/λ	λ	1/λ	λ	1/λ	λ	1/λ	λ	1/λ	λ	1/λ	λ
5 mm	149—250	670—399	153—214	650—467	—	—	—		160—198	624—504	315—350	317—285	389—431	256—231
4 mm	150—235	666—425	156—210	639—474	308—364	324—274		—	161—193	619—516	322—348	310—287	389—411	256—243
3 mm	150—225	664—441	157—202	634—493	308—364	324—274	—	—	162—192	616—518	—	—	393—411	253—243
2 mm	151—225	660—441	158—201	632—497	315—364	317—274	370—433	269—231	163—188	613—530	—	—	—	—
1 mm	153—214	650—467	160—198	624—504	315—350	317—285	389—431	256—231	166—185	600—539	—	—	—	—

Bei der Verdünnung 0.416 g in 12500 Alcohol bleibt nur das erste Band, welches bei 3 mm Schicht liegt bei 1/λ 168—174, λ 598—574.

Jodgrün $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N, 2CH_3J$ (Fig. 72).

Dicke der Schicht	0.627 g in 100 Wasser				0.627 g in 500 Wasser							
	Band I		Band II		Band I		Band II		Band III		Band IV	
	1/λ	λ	1/λ	λ	1/λ	λ	1/λ	λ	1/λ	λ	1/λ	λ
5 mm	139—205	719—490	219—277	455—361	144—183	694—545	230—244	434—410	308—349	324—286	—	—
4 mm	139—202	719—494	219—277	455—361	147—176	680—568	—		315—349	317—286	389—425	256—235
3 mm	139—195	719—512	219—271	455—368	148—174	675—572	—	—	—	—	389—414	256—241
2 mm	139—191	719—522	225—263	441—387	149—170	669—586	—		—	—	394—414	253—241
[illegible]					[illegible]	[illegible]						

Bei 0.627 g in 2500 Wasser und 1 mm liegt Band I: 1/λ 153—160, λ 650—624.

Azobenzol (Fig. 75).

Dicke der Schicht	0.182 g in 100 Alcohol Band I 1/λ		λ		0.182 g in 500 Alcohol Band II 1/λ		λ		0.182 g in 2500 Alcohol Band II 1/λ		λ	
5 mm	202	247	494	378					293	319	341	286
4 mm	206	247	184	405	280	389	357	256	306	329	320	303
3 mm	208	247	479	405	280	383	357	260	315	329	317	303
2 mm			—		280	361	357	274	315	329	317	303
1 mm					293	319	341	286				

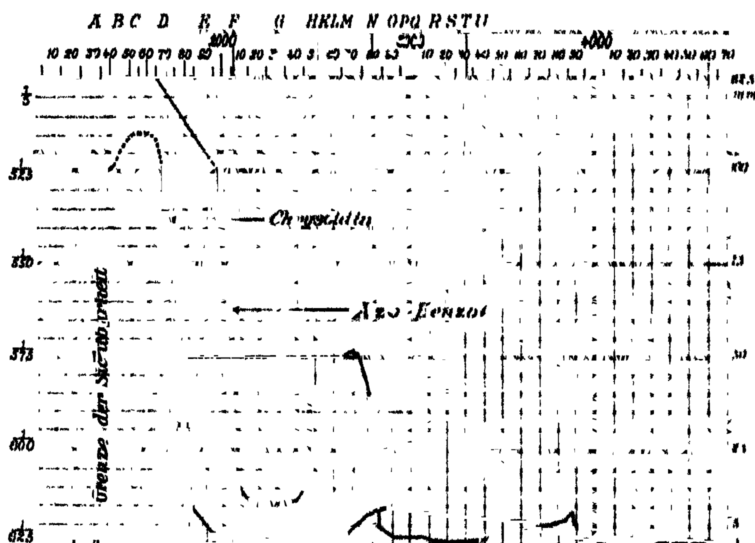


Fig. 75.

Chrysoïdin. Diamidoazobenzol-hydrochlorid. $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(NH_2)_2 \cdot 2HCl$ (Fig. 75).

Dicke der Schicht	0.212 g in 500 Wasser Band I 1/λ		λ		0.212 g in 2500 Wasser Band I				Band II			
5 mm	181	288	550	346	193	255	516	385				
1 mm	185	277	540	361	198	247	501	405	389	431	256	232
3 mm	188	272	530	367	199	236	500	422	103	429	247	232
2 mm	190	268	525	373	202	227	494	439				
1 mm	193	255	516	385						—		

Dicke der Schicht	Bismarckbraun (Fig. 76). 0.227 g in 100 Wasser Band 1/λ		λ		Bismarckbraun (Fig. 76). 0.227 g in 500 Wasser Band 1/λ		λ		Tropaeolin 0 (Fig. 77). 0.1 g in 100 Wasser Band 1/λ		λ		Tropaeolin 0 (Fig. 77). 0.1 g in 500 Wasser Band 1/λ	λ
5 mm					185	277	540	361	188	361	530	271	210—303	475—329
4 mm					191	263	511	380	193	319	516	286	210—277	475—361
3 mm					202	263	192	380	198	348	504	287	211—263	467—380
2 mm	179	288	556	346	206	251	184	398	202	329	491	303	217—263	459—380
1 mm	185	277	540	361	211	246	167	407	210	303	475	329	—	—

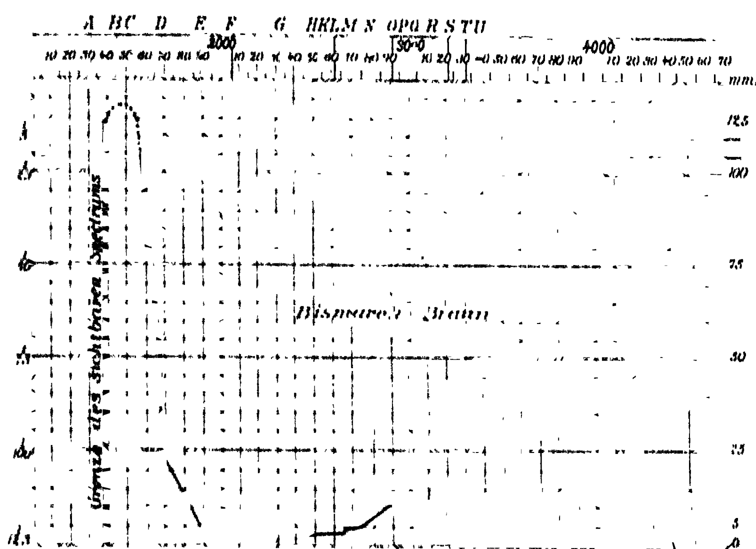


Fig. 76.

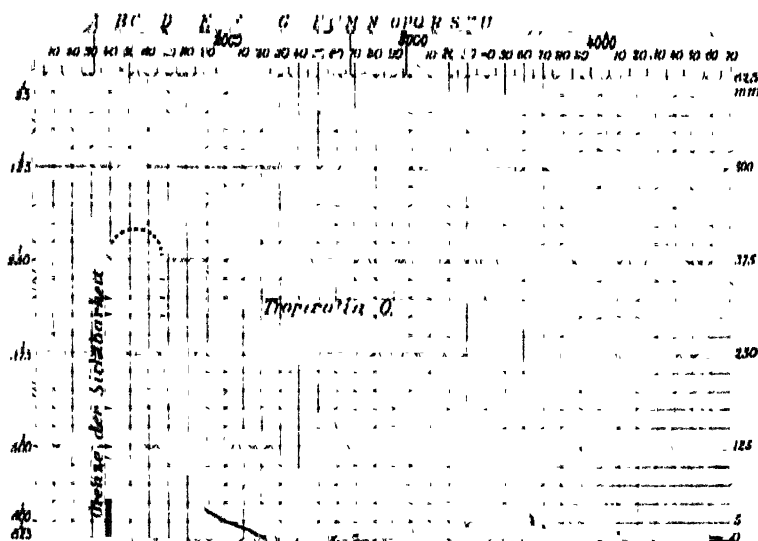


Fig. 77.

Tropaeolin 000 Nr. 1 (Fig. 78). **Tropaeolin 000 Nr. 2 (Fig. 78).**
Schm. P. 249°.

Dicke der Schicht	0.324 g in 500 Wasser Band $1/\lambda$	λ	0.324 g in 2500 Wasser Band $1/\lambda$	λ	0.1 g in 100 Wasser Band $1/\lambda$	λ	0.1 g in 500 Wasser Band $1/\lambda$	λ
5 mm	177—263	562—380	193—235	516—425			188—263	530—380
4 mm	183—263	545—380	202—225	494—441	177—277	562—361	188—250	530—399
3 mm	188—244	530—410	214—225	467—441	181—277	550—361	193—236	516—423
2 mm	188—244	530—410	224—225	441—441	181—277	550—361	198—225	504—441
1 mm	193—235	516—425			188—263	530—380		

Fig. 78.

umol-azo-β Naphtoldisulfosäure $C_9H_{11}.N:N.C_{10}H_4(HSO_3)_2.OH_\beta$ (NaSalz) (Fig. 79).

$HSO_3.C_8H_8.N:N.C_{10}H_4(HSO_3)_2.OH\beta$ (NaSalz) (Fig. 79).

Dicke der Schicht	0.0494 g in 100 Wasser Band 1/λ		λ		0.0578 g in 100 Wasser Band 1/λ		λ	
8 mm	171	264	583	378	179	278	557	360
7 mm	171	264	581	378	180	278	555	260
6 mm	173	264	577	378	180	261	553	382
5 mm	174	264	574	378	182	228	519	437
4 mm	176	225	568	441	183	228	514	437
3 mm	177	225	564	441	184	226	512	441
2 mm	181	219	549	445	186	214	537	467

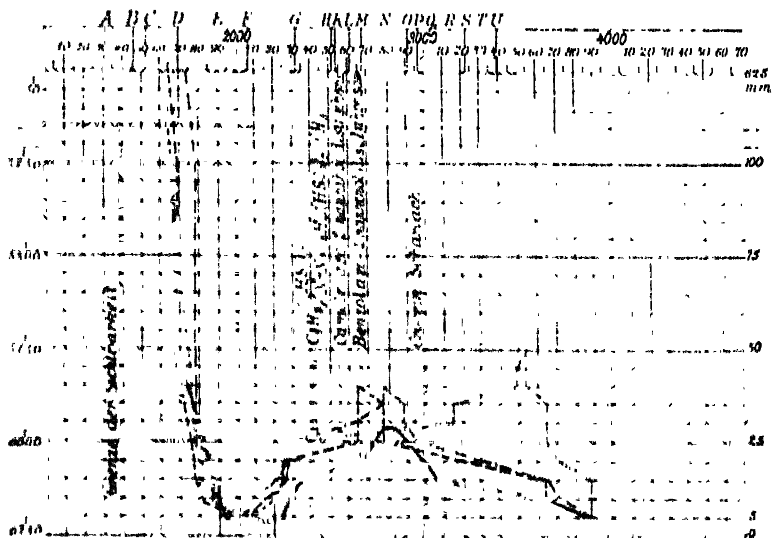


Fig. 79.

Amido-azo-α-Naphtalin (Fig. 80). $C_{10}H_7.N:N.C_{10}H_6.NH_2$ (α α α)

Amido-azo-β-Naphtalin (Fig. 80). $C_{10}H_7.N:N.C_{10}H_6.NH_2$ (β α β)

Dicke der Schicht	α: 0.0297 g in 100 Wasser Band 1/λ		λ		α: 0.0297 g in 500 Wasser Band 1/λ		λ		β: 0.0297 g in 100 Wasser Band 1/λ		λ		β: 0.0297 g in 500 Wasser Band 1/λ		λ
5 mm	184	271	550	368	198	236	504	423	—				203—225		492—441
4 mm	183	263	545	380	203	230	490	434					209	222	478—448
3 mm	185	263	539	380	210	220	476	454	196	247	510—405		218	219	456
2 mm	190	247	524	405					200	228	500	437			
1 mm	198	236	504	423					203—225		492—441		—		

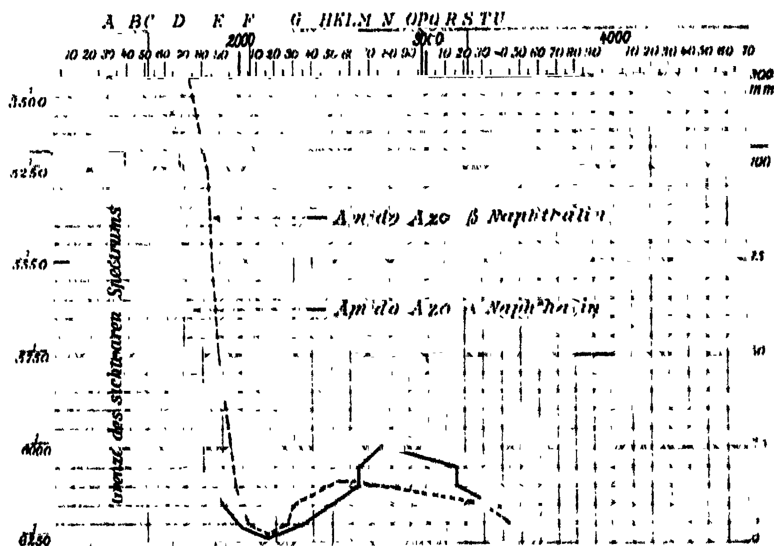

2000
3000
4000
Grenze des sichtbaren Spectrums

Fig. 80.

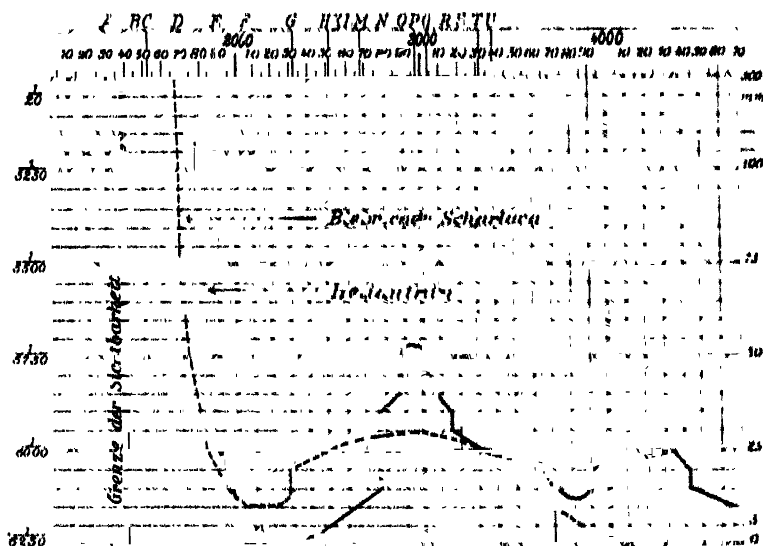

2000
3000
4000

Fig. 81.

Helianthin, $HSO_3 . C_6H_4 . N:N . C_6H_4 . N(CH_3)_2$ (Fig. 81).
(4) (1) (1)

Dicke der Schicht	0,0305 g in 100 Wasser								0,0305 g in 500 Wasser			
	Band I				Band II				Band I			
	1/λ		λ		1/λ		λ		1/λ		λ	
mm	181	288	551	346								
mm	183	288	546	346								
mm	184	288	543	346								
mm	185	277	540	361								
mm	186	277	537	361								
mm	186	277	536	361	332	433	300 –	231	203	250	492	399
mm	194	277	514	361	364	389	274 –	256	218	246	458	407
mm	196	277	509	361	370	389	270	256				
mm	199	263	501	380								
mm	203	250	492	399								

Biebricher Scharlach (Na-Salz) Fig. 81).

	0,0557 g in 100 Wasser			
	Band			
	1/λ		λ	
5 mm	180	247	553	406
4 mm	186	228	535 –	438
3 mm	192	228	518	438

Croceïn Scharlach. 0,0451 g in 100 Wasser (Fig. 79).

Dicke	10 mm		9 mm		8 mm		7 mm		6 mm		5 mm		4 mm		3 mm		2 mm	
1/λ	172	353	173	350	174	350	174	315	176	315	177	228	179	228	180	222	192	208
λ	580	283	577	285	574	285	571	317	568	317	564	438	557	438	553 –	450	520	479

Benzol-azo-β-Naphtolsulfosäure (Fig. 79).

Fast Red (Na-Salz) (Fig. 82).

Dicke der Schicht	0,0452 g in 100 Wasser				0,0452 g in 500 Wasser				0,4 g in 100 Wasser			
	Band				Band				Band			
	1/λ		λ		1/λ		λ		1/λ		λ	
5 mm	181	272	550	367	191	225	522	441	170 –	263	586	380
4 mm	182	268	547	373	195	216	512	460	171	247	583	405
3 mm	185	236	540	423					175	247	570 –	405
2 mm	188	228	530	438					190	227	524	439
1 mm	191	225	522	441					226	227	441 –	439

Säure-braun zeigt bei einer Lösung von 0,1 g in 100 Wasser bei der Schichtdicke von 8 und 7 mm ein Band bei $\frac{1}{\lambda}$ 221 – 250, λ 451 – 399 (Fig. 82).

171. Die Lage der Hauptabsorption in den Spectren von Benzol, Triphenylmethan, Magentaroth (Fuchsin), Methylviolett und Jodgrün ist in folgender Uebersicht zusammengestellt, wobei von den zwei Bändern des Jodgrün bei $\frac{1}{\lambda}$ 1600 und 2400 das erste genommen ist:

Benzol	3924
Triphenylmethan	2650
Rosanilinhydrochlorid	1900
Methylviolett	1800
Jodgrün	1600

Fig. 82.

Die Prüfung und Vergleichung der Curven der besprochenen Stoffe führte zu folgenden Bemerkungen:

1. Die Benzolcurve.

Der einfache Benzolring absorbirt weit im Ultraviolett, ohne das sichtbare Spectrum zu schwächen. Die Absorption ist von geringer Intensität, wenn sie mit der der complicirteren Derivate verglichen wird, aber stark im Vergleich zu den mehr Wasserstoff enthaltenden Verbindungen, auch wenn diese einen geschlossenen Ring bilden, wie Hexamethylen und Glieder der hydroaromatischen Reihe. Die Molecularschwingungen sind also sehr schnell, aber von geringer Amplitüde.

2. Die Triphenylmethancurve.

Die Vereinigung dreier Benzolringe durch die Methingruppe HC verringert die moleculare Schwingungszahl und erhöht ihre Amplitude.

3. Die Magentacurve.

Die Substitution von $2(NH_2)$ für 2 H in zwei Benzolringen des Triphenylmethan, und von CH_3 und NH für zwei weitere H, wodurch der dritte Benzolring zwei Mal mit dem centralen Kohlenstoff verbunden wird, einmal direct, das andere Mal indirect, bewirkt, dass die Schwingungszahl noch mehr abnimmt, ebenso die Amplitude. Salzsäure und Wasser, welche additive Verbindungen bilden, beeinflussen das Molecel nicht in der gleichen Weise; denn wir wissen aus der Untersuchung der Toluidine und ihrer Hydrochloride dass die Säure eher in entgegengesetzter Richtung wirkt, da die Salze diactinischer sind, als die Basen.

4. Die Methylviolett-Curve.

Bei Methylviolett sehen wir die Wirkung der Substitution von 3 CH_3

für 3 H in den Amidogruppen, welche an den Benzolring angehängt sind. Dadurch wird die Schwingungszahl abermals verkleinert, aber die Amplitude wird nicht beeinflusst.

5. Die Jodgrün-Curve.

Sie zeigt die Wirkung der Addition von 2 CH_3J, d. h. zweier Gruppen von hohem Moleculargewicht. Dabei wird die Schwingungszahl wiederum verkleinert.

6. Triphenylmethan ist ein prachtvoll krystallisirter Körper, der vom reinsten Weiss ist, schön und kräftig fluorescirt. Sein grosses Absorptionsband erstreckt sich vom Ultraviolett bis etwa H, ohne wesentliche Absorption im Sichtbaren; daher ist es, wie Anthracen, eine schwach gefärbte Substanz, deren Farbe, wenn grade geschmolzen, gelb mit schwachem grünlichen Anflug erscheint. Es ist schon ausgeführt worden, warum man im festen Zustand die Farbe nicht sieht. In Triphenylmethan haben wir das Beispiel eines Körpers, der ein Chromogen ist und den Beginn von Farbe zeigt. Er besitzt keine chinoide oder ketonische Structur.

Es seien hier noch einige Beispiele dafür angeführt, dass eine Substanz krystallinisch weiss aussehen kann, geschmolzen aber schwach gelb. Die prachtvoll weissen Krystalle von Paranitrotoluol verhalten sich so. Dinitrobenzol ist in dünnen Krystallen fast durchsichtig; geschmolzen sind sie grünlich gelb und bilden beim Erstarren eine weisse krystallinische Masse. Dinitrotoluol war krystallinisch gelb, geschmolzen zeigte es, soweit das Auge erkennen konnte, dieselbe Farbe wie Dinitrobenzol. Anthracen absorbirt wie Triphenylmethan einen Theil der ultravioletten Strahlen, aber die Absorption erstreckt sich nicht continuirlich bis ins sichtbare Gebiet, da ein schmales, scharfes und intensives Absorptionsband dazwischen kommt. Die Krystalle erscheinen weiss mit violetter Fluorescenz; geschmolzen ist die Substanz blass grüngelb.

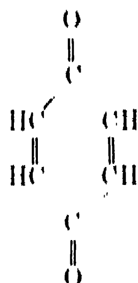
Es sei hier bemerkt, dass an der Grenze der Absorption im Roth Fuchsin immer Licht durchlasst, bei jeder untersuchten Schichtdicke und Concentration; bei Methylviolett und Jodgrün ist das anders, die Undurchsichtigkeit dieser Substanzen im Grün und im Roth wird sehr gross.

172. Die molecularen Schwingungscurven von Chinon, p-Nitrosophenol und ähnlichen Derivaten.[1])

Die Absorptionsspectra von Chinon, p-Nitrosophenol (Chinonoxim) und anderen Chinonderivaten wurden von Hartley, Dobbie und Lauder untersucht, nicht nur um Aufschluss über die Constitution der Körper zu erhalten, für welche verschiedene Formeln vorgeschlagen sind, sondern namentlich um zu entscheiden, ob sich in den Curven der Körper mit Chinontypus irgend eine Besonderheit zeigt, welche sie von den übrigen gefärbten Körpern und Farbstoffen unterscheidet, und welche einer Besonderheit ihrer Structur zugeschrieben werden könnte.

1) Rep. Brit. Ass. 1903, p. 126–169.

Den Curven von Chinon, p-Nitrosophenol und Chinondioxim sind einige Charaktere gemeinsam, wobei p-Nitrosophenol in der Mitte steht. Es mag sein, dass bei einer Substanz mit der Constitutionsformel



der Sauerstoff so condensirt ist, dass eine neue Art von Ring gebildet ist, welcher dem des Benzolkerns ähnt, und welcher besondere Absorption, namentlich sehr gesteigerte Intensität, besitzt.

Dass eine solche Structur existirt, ist aber noch nicht bewiesen. Die Formel für Chinon lässt sich sehr gut auch ähnlich der von Ozon schreiben, welches sehr starke allgemeine und selective Absorption und dunkelblaue Farbe hat. Wenn ein Sauerstoffatom in Ozon $\begin{matrix} & O & \\ O & & O \end{matrix}$ ersetzt wird durch den Benzolrest, C_6H_4, so haben wir Chinon durch eine Peroxydformel dargestellt:



Die Eigentümlichkeit der Chinoncurve besteht darin, dass zwei breite Absorptionsbanden vorhanden sind, welche bei verschiedenen Stufen der Verdünnung auftreten. Wenn wir die Curven von Phenol, Chinon und Ozon vergleichen, so können wir sehen, wie die O-Atome das Spectrum des Phenol verändert haben. Die beiden O-Atome sind nach dieser Annahme an verschiedene Kohlenstoffe angeknüpft, in der o- und p-Stellung, aber sie können noch unter einander verknüpft sein, wie beim Ozon.

Folgende Formeln sind für die hier in Betracht kommenden Körper vorgeschlagen worden; die chemischen Beweise für ihre Richtigkeit hält man aber allgemein für nicht genügend:

	p-Nitrosophenol	Chinonchlorimid	Chinondichlorimid	Chinondioxim	Chinon
I	$C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ NO \end{matrix}$				
II	$C_6H_4 \begin{matrix} O \\ \vert \\ N \cdot OH \end{matrix}$	$C_6H_4 \begin{matrix} O \\ \vert \\ NCl \end{matrix}$	$C_6H_4 \begin{matrix} NCl \\ \vert \\ NCl \end{matrix}$	$C_6H_4 \begin{matrix} NOH \\ \vert \\ NOH \end{matrix}$	$C_6H_4 \begin{matrix} O \\ \vert \\ O \end{matrix}$
III	$C_6H_4 \begin{matrix} O \\ N \cdot OH \end{matrix}$	$C_6H_4 \begin{matrix} O \\ NCl \end{matrix}$	$C_6H_4 \begin{matrix} NCl \\ NCl \end{matrix}$	$C_6H_4 \begin{matrix} NOH \\ NOH \end{matrix}$	$C_6H_4 \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$

Nach Formel II haben die Substanzen benzolartige Structur, nach III enthalten sie alle theilweise reducirte Benzolkerne. Alle bisher untersuchten Körper, welche theilweise oder ganz reducirte Kerne enthalten [1]), unterscheiden sich von denen, welche unreducirte Kerne haben, dadurch, dass sie keine Absorptionsbanden besitzen, sich also wie offene Ketten verhalten. Wenn diese Regel allgemein gültig ist, so müssten Nitrosophenol, Chinon u. s. w. bei Gültigkeit der Formel III nur continuirliche Absorption zeigen; in Wirklichkeit aber geben sie alle Spectra mit entschiedenen intensiven Absorptionsbanden. Das Spectrum spricht also eher für die Peroxyd- als für die Keto-Structur.

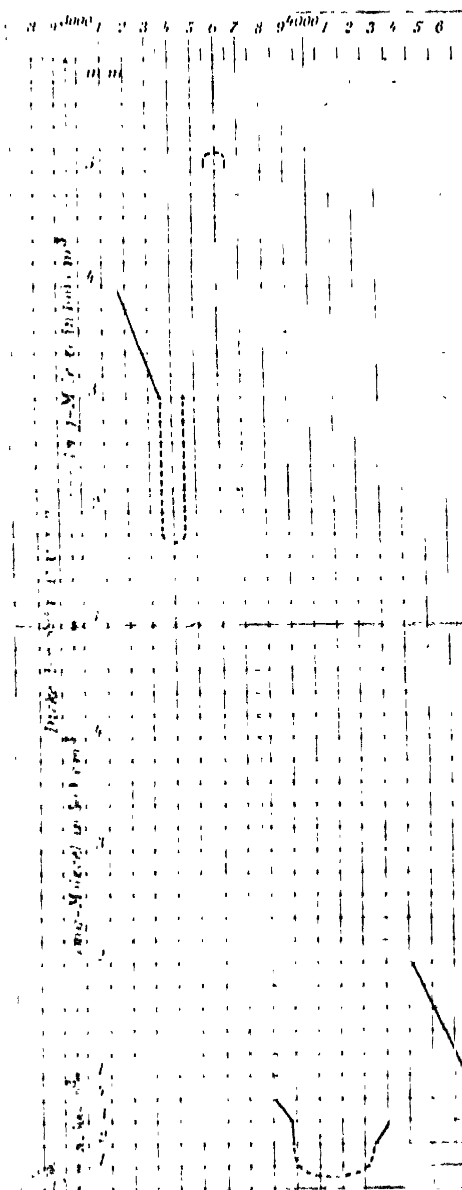


Fig. 35.

Ein Vergleich der Curven dieser Körper zeigt ziemliche Uebereinstimmung zwischen Chinondichlorimid und Chinondioxim und zwischen Chinonchlorimid und Chinondichlorimid; die Unterschiede sind derart, wie man sie nach den Unterschieden der Zusammensetzung erwarten sollte. Die Curve von Chinon aber weicht von den übrigen erheblich ab; es ist zweifelhaft, ob das von verschiedener Zusammensetzung oder Structur herrührt.

Es schien möglich, durch eine Vergleichung der Curven für Chinonchlorimid und p-Nitrosophenol mit Sicherheit zu entscheiden, ob letzterer Substanz die Formel I oder II entspricht. Wenn sie sich von Chinonchlorimid nur durch die Substitution von OH für Cl unterscheidet, so sollte man eine gleiche Aehnlichkeit der beiden Spectra erwarten, wie bei Chinondioxim und Chinondichlorimid, da hier dieselbe Substitution vorhanden

1) W. N. Hartley, J. chem. soc. **47**. p. 685–757 (1885). — W. N. Hartley und J. J. Dobbie, J. chem. soc. **77**. p. 846–850 (1900).

ist. Der Unterschied ist aber erheblich grösser, wie die Curven zeigen, und wenn auch der Schluss nicht zwingend ist, so spricht doch diese Untersuchung nicht dafür, dass man p-Nitrosophenol durch eine dem Chinonchlorimid analoge Formel darstellen könnte.

Die chemischen Eigenschaften von Chinon sind sowohl die eines Peroxydes als die eines Keton; z. B. oxydirt es unter dem Einfluss des Sonnenlichtes Alcohol zu Aldehyd [1], während es zu Chinol reducirt wird. Ebenso oxydirt es Isopropylalcohol zu Aceton; es wirkt auf polyhydre aliphatische

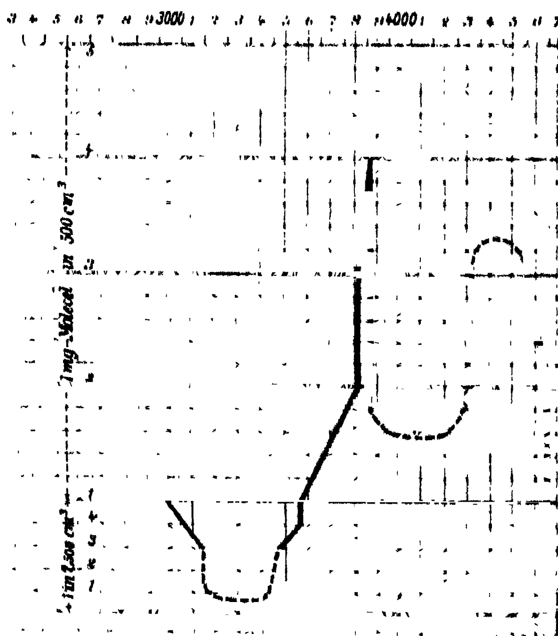


Fig. 81.

Alcohole und bringt zuckerartige Substanzen hervor, wie sie von E. Fischer durch alkalische Hypobromide erhalten wurden; z. B. erhält man Mannitose aus Mannitol.

Chinon. Die gelbe Farbe des Chinon rührt von allgemeiner Absorption im blau und violett her; ein deutliches Band liegt im Sichtbaren nicht. Im Ultraviolett dagegen hat die wässrige Lösung zwei Bänder: das erste erschein, wie Fig. 83 zeigt, bei 5 mm einer Lösung, welche 1 mg-Molecel in 100 Wasser enthält, das zweite bei 2 mm einer Lösung 1:500, und bleibt nachweisbar bis 2 mm der Verdünnung 1:12500.

p-Nitrosophenol. Die Lösung von 1 mg-Molecel in 100 Alcohol absorbirt bei 2 mm Dicke das ganze Ultraviolett bis $\frac{1}{\lambda}$ 2500; die Lösung 1:500

1) G. Ciamician und P. Silber, Chemische Lichtwirkungen. Ber. chem. Ges. **19**, Referate p. 551, 1299–2900 (1886); ibid. **34**. p. 1530–1543 (1901).

absorbirt bis 1 mm alles bis $\frac{1}{\lambda}$ 2511 (Fig. 84). Aber nun beginnt sich ein breites Band abzulösen, welches sichtbar bleibt bis zu 1 mm der Lösung 1:2500. Ein zweites weniger beständiges Band zwischen $\frac{1}{\lambda}$ 3886 und $\frac{1}{\lambda}$ 4321 erscheint bei 3 mm der Lösung 1:500.

Chinonchlorimid. Die alcoholische Lösung hat viel schwächere allgemeine Absorption, als die von Nitrosophenol. 2 mm der Lösung 1:100 absorbirt das Ultraviolett bis $\frac{1}{\lambda}$ 2884. Bei 2 mm 1:500 geht die Absorption bis $\frac{1}{\lambda}$ 3148, und nun (Fig. 85) beginnt ein Band, welches bis $\frac{1}{\lambda}$ 4321 reicht, sich abzuspalten; es bleibt sichtbar bis zu 3 mm 1:12500.

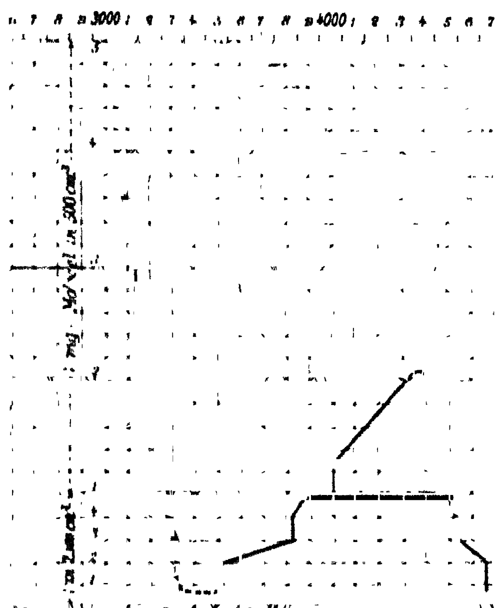


Fig. 85

Chinondioxim. Eine alcoholische Lösung 1:100 lässt bei 3 mm durch bis $\frac{1}{\lambda}$ 2744; dann beginnt das Absorptionsband sichtbar zu werden, welches bis $\frac{1}{\lambda}$ 4321 reicht, und sichtbar bleibt bis zu 3 mm der Lösung 1:12500 (Fig. 86).

Chinondichlorimid. Eine alcoholische Lösung mit 1 mg-Molecel in 100 cm absorbirt bei 2 mm Alles bis $\frac{1}{\lambda}$ 2768. Das Absorptionsband beginnt zu erscheinen bei 3 mm 1:500 (Fig. 87), und bleibt sichtbar bis 3 mm 1:12500. Die allgemeine Absorption ist nahezu ebenso stark, wie bei Chinondioxim, aber das Band erscheint später und ist nicht so breit, wenn auch ebenso beständig.

173. Im Jahre 1887 untersuchte H. W. Vogel[1]) dieselbe Klasse von Farbstoffen, welche schon früher in unvollkommener Weise von Girard und Pabst geprüft waren, nämlich die käuflichen von β-Naphtol stammenden Azofarben. Er kam zu folgenden Schlüssen:

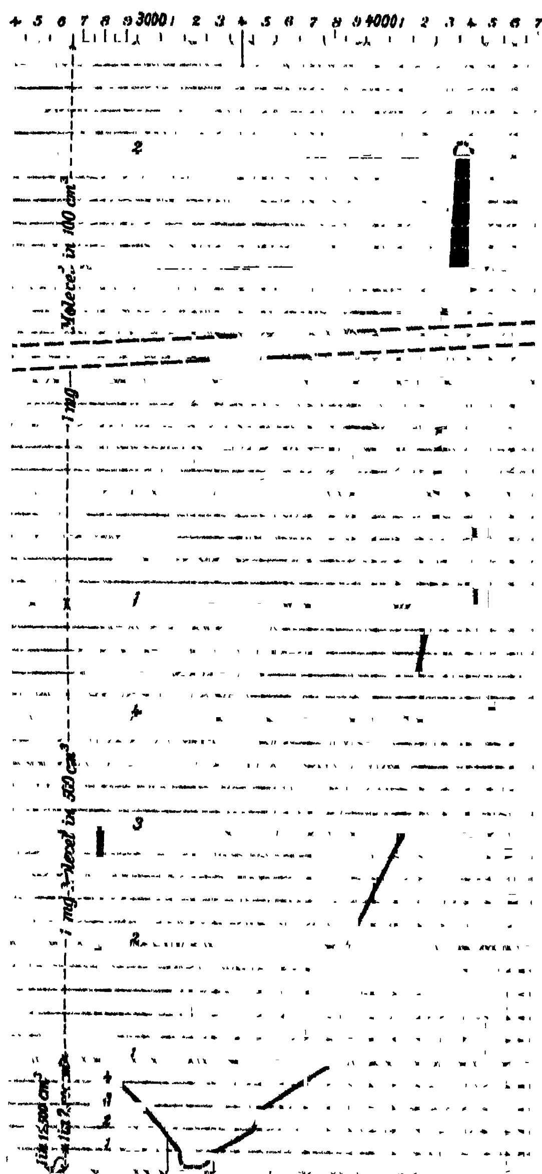
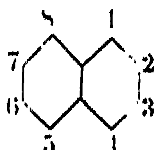


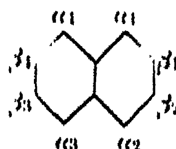
Fig. 86.

1. Die Substitution von Methyl für H in Diazobenzol verschiebt das Absorptionsband nach Roth: die Verschiebung beträgt 10 $\mu\mu$ für die Orthostellung, 14 $\mu\mu$ für die Parastellung.

2. Die Substitution von β-Naphtoldisulfosäure S (1:4:8), oder β-Naphtoldisulfosäure R (2:3':6) für β-Naphtolsulfosäure B erzeugt eine Verschiebung der Bänder, welche bei der Säure S 4 bis 5 $\mu\mu$ beträgt.

3. Bei der Substitution von Methyl wird der Zwischenraum zwischen den Bändern klarer, und sie werden an Intensität und Breite gleicher. In ähnlicher Weise wirkt die Substitution der Säuren S oder R für B. Die Lösungen wurden sowohl in Alcohol als in starker Schwefelsäure gemacht. Die Formeln dieser Körper und die Bedeutung der Zahlen geht aus folgenden Figuren hervor:





1) H. W. Vogel, Ber. Berl. Akad. 1887, p. 712—718.

174. Die Veränderungen in den Absorptionsspectren einiger Nitrosoanilin-abkömmlinge wurden von E. Kock[1] untersucht.

Die untersuchten Nitrosoverbindungen gehören zu der wenig zahlreichen Classe derjenigen Substanzen, welche eine continuirliche, vom Roth und vom Blau in das sichtbare Spectrum hineinreichende Absorption zeigen. Sie lassen ein grünes mehr oder weniger breites Lichtband übrig. Es wird deshalb hier wie in manchen anderen Fällen, statt von einem Absorptionsspectrum und Absorptionsbanden zweckmässig von einem Transmissionsspectrum und

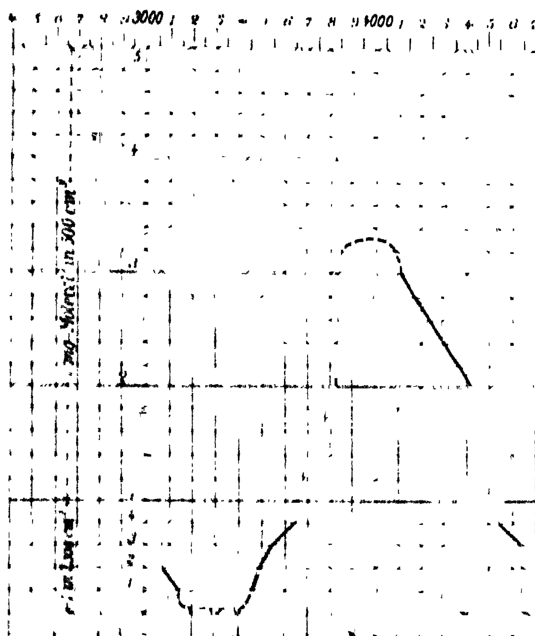


Fig. 87.

Transmissionsbanden gesprochen. Die Messung am blauen Ende des Transmissionsbandes erwies sich wenig genau, da die Stärke der Absorption sich nur langsam mit der Wellenlänge ändert. Besondere Versuche zeigten, dass weder im Ultraroth noch im Ultraviolett Licht durchgelassen wird.

Die Lösungen enthalten moleculare Mengen der betreffenden Verbindungen; es wurden zwei verschiedene Concentrationen untersucht.

Die Substitution von Methyl, Aethyl, Brom für Wasserstoff im Benzolkern oder in der Seitenkette bewirkt eine Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen hin. Diese ist aber nicht regelmässig; z. B. beim Uebergang von Nitrosomethyl- zu Nitrosodimethyl-anilin sind die Verschiebungen grösser, als beim Uebergang vom Aethyl- zum Diäthylderivat. Der Ersatz der Alkyle durch Phenyl bewirkt die grösste Verschiebung nach Roth.

1) E. Kock, Zur Kenntniss der Beziehungen zwischen optischen Eigenschaften und Constitution der Verbindungen. Wiedem. Ann. **32**, p. 167–171 (1887).

Folgende Tabellen geben die Resultate:

Concentrirte Lösung.

	Concentration der Lösung	Einfache Schicht λ	λ	Doppelte Schicht λ	λ	Dreifache Schicht λ	λ
Nitrosomethylanilin	1.12 g in 100 g Alcoh.	645	695	616	500	570	502
Nitrosodimethylanilin	1.25 g "	675	510	601	516	604	511
Nitrosoäthylanilin	1.25 g "	657	596	657	503	Undurchsichtig	
Nitrosodiäthylanilin	1.47 g "	667	506	616	516	493	516
Nitrosopropylanilin	1.35 g "	675	496	623	503	579	510
Nitrosobutylanilin	1.47 g "	667	496	593	503	570	501
Nitrosomethyl-o-Toluidin	1.25 g "	681.5	496	627	503	601	506

Verdünnte Lösung.

	Concentration der Lösung	Dicke 4-3 mm Einfache Schicht λ	λ	Doppelte Schicht λ	λ	Dreifache Schicht λ	λ
Nitrosomethylanilin	0.28 g in 100 g Alcoh.	737.5	476	720	486	682	487
Nitrosodimethylanilin	0.31 g "	750.5	498	691	500	682	505
Nitrosoäthylanilin	0.31 g "	728	486	735.5	487	671.5 –	490.5
Nitrosodiäthylanilin	0.37 g "	720	496	699	501.5	675	508
Nitrosopropylanilin	0.34 g "	735.5	482	716	486	659	491
Nitrosoisobutylanilin	0.37 g "	735.5	482	720	487	659	491
Nitrosomethyl-o-Toluidin	0.31 g "	767	486	735.5	490.5	785.5	495
Nitrosoäthyl-o-Toluidin	0.35 g "	750.5	491	728.5	496	675	496
Nitrosodiphenylamin	0.41 g "	711	530	691	542	681.5	551
Nitrosoäthyl-α-Naphtylamin	0.42 g "	750	506	718	507.5	728.5 —	511.5
Nitrosodimethyl-m-Chloranilin	0.38 g } Alcohol mit Chloroform	716	501	681.5	508	671.5 –	507.5
Nitrosodimethyl m-Bromanilin	0.47 g } Alcohol mit Chloroform	716	505	681.5	510	671.5 —	510
Nitrosodimethyl-m-Jodanilin	0.58 g } Alcohol mit Chloroform	716	506	681.5	511.5	671.5	516

175. Liebermann und Kostanecki[1]) untersuchten die Dioxyanthrachinone und ihre Methylhomologen, die immer in concentrirter Schwefelsäure gelöst wurden. Die Resultate wurden in Zeichnungen der Absorptionsspectra, bezogen auf das Sonnenspectrum, niedergelegt, nicht aber in Messungen.

Die untersuchten Stoffe sind:

Alizarin, 1:2 Methylalizarin,
Purpuroxanthin 1:3,
Chinizarin, 1:4 Methylchinizarin,

1) C. Liebermann und S. v. Kostanecki, Ueber die Färbeeigenschaften und die Synthesen der Oxyanthrachinone. Liebigs Ann. **240** p. 245–304 (1887); Auch Ber. chem. Ges. **19**. p. 2327–2332 (1886).

n-Benzdioxyanthrachinon	1:2′	(?)	Dimethyl-m-benzdioxyanthrachinon,
'hrysazin	1:3′	(?)	Chrysophansäure,
Anthrarufin	1:4′		Dimethylanthrarufin,
Anthraflavinsäure	2:3′	(?)	Dimethylanthraflavinsäure.

Das 1:4 Methylalizarin wurde durch den Eintritt von Methylgruppen nicht verändert. Bei 1:4 Chinizarin verschiebt sich das Absorptionsband durch Eintritt von Methyl nach Violett. Das 1:2′ m-Benzdioxyanthrachinon zeigte as Band verschoben nach Roth durch den Eintritt der zwei CH_3-Gruppen. — Bei 1:3′ Chrysazin war das Band nach Violett verschoben, ebenso bei 1:4′ Anthrarufin. Die 2:3′ Anthraflavinsäure war durch den Eintritt der zwei 'H₃ so verändert, dass das Band nach Roth gerückt war.

In den Spectren von Anthragallol und den Mono-, Di- und Trimethylerivaten bewirkte jede für H substituirte Methylgruppe eine Verschiebung er Bänder nach Roth. Auch die fünf Trioxyanthrachinone: Anthragallol, Purpurin, Flavopurpurin, Anthrapurpurin und Emodin liefern verschiedene spectra.

Es ist ganz zweifellos, dass die Stellung der Methylgruppen im Benzoling die Lage der Absorptionsbanden beeinflusst. Dies war ja auch deutlich ewiesen durch die isomeren Tropäoline OOONr1 und OOONr2, durch Säureraun und Fast red, durch die α- und β Naphtolderivate von Azobenzol. Es rgiebt sich auch, dass dasselbe Radical verschieden wirkt, wenn es verschieene Stellen im Ring einnimmt.

176. Hartley und Huntington, Soret und Rilliet, Russell und apraik, Schönn und abermals Hartley hatten gezeigt, dass die Einührung von Methyl oder Aethyl an Stelle von Wasserstoff die Absorption ach Roth hin verschiebt. Zu dem gleichen Resultate gelangt auch G. Krüss[1], elcher dabei die Angaben von Schönn in Wellenlängen ausdrückt; er unteracht 62 verschiedene Stoffe, für welche er meist nur die Lage des Dunkeleitsmaximum misst.

In den folgenden Tabellen sind die Resultate aus diesen Abhandlungen isammengestellt, ebenso die der Untersuchungen von Liebermann und ostanecki[2] über die methylirten Oxyanthrachinone, von Bernthsen[3] ber die Methylenblaugruppe, von Bernthsen und Goske[4] über die Thioine, von H. W. Vogel[5] über eine Reihe von Azofarbstoffen, von Kock[6]

1) G. Krüss, Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Absorptionsspectrum orgascher Verbindungen. Zs. f. physik. Chem. **2**. p. 312—337 (1888); ibid. **18**. p. 559—562 (1895) er. chem. Ges. **16**. p. 2051—2056 (1883); **18**. p. 1426—1433 (1885).

2) C. Liebermann u. St. v. Kostanecki, Liebigs Ann. **240**. p. 245—304 (1887); Ber. em. Ges. **19**. p. 2327—2332 (1886).

3) A. Bernthsen, Studien in der Methylenblaugruppe. Liebigs Ann. **230**. p. 73—211 885); Ber. chem. Ges. **20**. p. 924—934 (1887).

4) A. Bernthsen und A. Goske, Ber. Chem. Ges. **20**. p. 924—934 (1887).

5) H. W. Vogel, Sitzber. Berl. Akad. 1887. p. 715—722.

6) E. Kock, Wiedem. Ann. **32**. p. 167—171 (1887).

über mehrere Nitrosoaniline, endlich von Hjelt[1]) über Pyrotartrylfluoresceïn. In der ersten Spalte steht der Name der Substanz, in der zweiten das Lösungsmittel, in der dritten die Lage der Absorptionsmaxima in $\mu\mu$, in der letzten der Name des Beobachters.

Einführung von CH_3 (Methylgruppe).

	Lösung in	I. Streif.	II. Streif.	III. Streif.	
Methylalcohol		643.0	632.8		J. L. Schönn
Aethylalcohol	"	651.5	632.8	559.1	"
Amylalcohol		659.1	636.2	562.7	"
Indigo	Chloroform		604.8		G. Krüss u.
m-Methylindigo	"		619.7		S. Oeconomides
Aethylindigo	"		652.6		"
	Alcohol und Alkali	I. Streif.	II. Streif.		
Tetrabromfluoresceïn		525.1	191.4		G. Krüss
Monomethyl-tetrabromfluoresceïn	"	531.4	196.8		"
Monoäthyl-tetrabromfluoresceïn	"	536.5	500.0		"
β-Naphtolsulfosäure B + Diazobenzol	Concentrirte Schwefelsäure		522.0		H. W. Vogel
β Naphtolsulfosäure B + o-Diazotoluol	"		532.5		
β-Naphtolsulfosäure B + p-Diazotoluol	"		536.5		"
β-Naphtolsulfosäure B + Diazobenzol	Alcohol		503.0		"
β-Naphtolsulfosäure B + o-Diazotoluol	"		510.0		"
β-Naphtolsulfosäure B + p-Diazotoluol	"		512.0		"
β-Naphtolsulfosäure S + Diazobenzol	Concentrirte Schwefelsäure		526.5		"
β-Naphtolsulfosäure S + o-Diazotoluol	"		536.5		"
β-Naphtolsulfosäure S + p-Diazotuluol	"		540.5		"
β-Naphtolsulfosäure R + Diazobenzol	Concentrirte Schwefelsäure		528.0		H. W. Vogel
β-Naphtoldisulfosäure R + o-Diazotoluol	"		538.5		"
β-Naphtoldisulfosäure R + p-Diazotoluol	"		542.5		"
Thionin	Alcohol		610.0		A. Bernthsen und
Dimethylthionin	"		625.0		A. Goske
Diäthylthionin	"		655.0		"

1) E. Hjelt, Ber. Chem. Ges. 17. p. 1280—1281 (1884).

Erythro-oxyanthrachinon	Chloroform	522.9		G. Krüss
Paramethylerythro-oxyanthrachinon	„	523.5		„
Erythro-oxyanthrachinon	Concentrirte Schwefelsäure	551.6		„
Paramethylerythro-oxyanthrachion	„	552.3		„
		I. Streif.	II. Streif.	
Anthragallol	„	525.3	492.4	
-Methylanthragallol	„	541.5	502.1	
Dimethylanthragallol	„	541.3	503.4	
Trimethylanthragallol	„	551.1	507.5	

Einführung von NO_2. (Nitroxyl.)

Indigo	Chloroform	604.8		G. Krüss und S. Oeconomides
Nitroindigo	„	585.8		
Fluorescein	Wasser und Alkali	491.0		G. Krüss
Tetranitrofluorescein	„	489.0		„
Dibromfluorescein	„	501.8		„
Dibromdinitrofluorescein	„	502.0		„
	Concentrirte	I. Streifen	II. Streifen	
Alizarin	Schwefelsäure	609.5	499.4	G. Krüss
-Nitroalizarin		518.3	490.4	„
Flavopurpurin		533.5	495.4	„
Nitroflavopurpurin		525.4	493.4	„

In allen angeführten Fällen sind die Streifen durch Einführung einer Nitrogruppe nach dem blauen Ende hin verschoben worden; nur Tetrabromfluorescein und Dibromdinitrofluorescein bilden eine Ausnahme von dieser Regel, wenn sie in Alcohol gelöst sind, nicht aber in wässriger Lösung. Die Spectren aller untersuchten Nitroverbindungen zeigen den Absorptionsstreifen viel unschärfer begrenzt, als die einfachen Substanzen.

Einführung von NH_2 (Amidogruppe). Die Amidogruppe übt einen ähnlichen Einfluss auf das Spectrum einer Verbindung wie die Nitroxylgruppe aus.

Alizarin	Chloroform	609.5	G. Krüss
Amidoalizarin	„	531.5	„
-Amidoalizarin	„	510.3	„
Alizarin	Concentrirte Schwefelsäure	499.4	„
Amidoalizarin	„	495.2	„
Indigo	„	605.1	G. Krüss u. S. Oeconomides
Amidoindigo	„	588.9	„ „

Einführung von Brom.

Indigo	Chloroform	604.8	G. Krüss u. S. Oeconomides
Monobromindigo	„	606.3	„ „
Dibromindigo	„	623.0	„ „

Fluoresceïn	in Wasser unter Zusatz eines Alkali	494.0		G. Krüss
Dibromfluoresceïn	„	504.8		„
Tetrabromfluoresceïn	„	515.9		„
Fluoresceïn	in Alcohol unter Zusatz eines Alkali	480.4		„
Dibromfluoresceïn	„	509.1		„
		I. Streif.	II. Streif.	
Dibromfluoresceïn	Alcohol	506.4	476.7	„
Tetrabromfluoresceïn	„	515.0	488.1	„
Rosolsäure	in Wasser unter Zusatz eines Alkali	513.3		„
Tetrabromrosolsäure	„	566.1		„
Rosolsäure	in Alcohol unter Zusatz eines Alkali	569.1		„
Tetrabromrosolsäure	„	576.9		„
Pyrotartrylfluoresceïn	„	492.0		E. Hjelt u. A. Sundell
Pyrotartryl-tetrabromfluoresceïn	„	592.0		„ „
	Conc. Schwefelsäure	I. Streif.	II. Streif.	
Purpurin		520.1	489.8	G. Krüss
Brompurpurin	„	524.7	492.1	„
Flavopurpurin	„	533.5	495.4	„
Tribromflavopurpurin	„	537.1	498.4	„

Einführung von CH_3O (Methoxyl).

Indigo	Chloroform	604.8	G. Krüss u. Oeconomides
m-Methoxylindigo	„	650.8	„ „

Einführung von CO.OH (Carboxyl).

		I. Streif.	II. Streif.	III. Streif.	
Purpurin	Conc. Schwefelsäure	562.4	520.1	489.8	G. Krüss
Purpurincarbonsäure	„	563.5	520.8	489.8	„

Einfluss der Hydrirung auf die Lagerung der Absorptionen im Allgemeinen.[1])

Combination aus	Wellenlänge der Absorptionsgrenze λ	
Diazobenzolchlorid + α-Naphtylamin	5576	A. E.
„ + Tetrahydro-Naphtylamin	5385	„
Diazobenzolsulfosaures Natron + α-Naphtol	5622	„
„ „ + Tetrahydro-α Naphtol	5056	„
Diazobenzolchlorid + α-Naphtol	5346	„
„ + Tetrahydro α-Naphtol	4929	„
Diazobenzolsulfosaures Natron + α-Naphtylamin	5698	„
„ + Tetrahydro-α-Naphtylamin	5323	„
Diazobenzolsulfonsäure + α-Naphtylamin	5313	„
„ + Tetrahydro α-Naphtylamin	5082	„

1) E. Bamberger u. F. Bordt, Ber. chem. Ges. **22.** p. 625—631 (1889).

Flavopurpurin[1]: 1. in conc. Schwefelsäure zeigt ein Band im Gelbgrün, das bei Verdünnung in zwei zerfällt λ 536.2, 491.6.

2. in NaOH, Band im Rothgrün, welches zerfällt in 601.5, 558.3.

Hystazarin: 1. in conc. Schwefelsäure einseitige Absorption.

2. in NaOH Absorption des Rothgelb und Violett, bei Verdünnen Band im Gelb, welches sich dann theilt: 619.8, 587.4.

Anthragallol-Monoäthyläther in conc. Schwefelsäure scheint bei 515 einen wenig hervorragenden Streifen zu haben.

Rufigallussäure-Triäthyläther: 579.0 und 544.6.

Alizarin in Schwefelsäure: 605.4 (schwach), 493.1 (stark, erst bei Verdünnung sichtbar).

Alizarin Monoäthyläther: 597.6 (schwach), 487.5 (stark). Dies ist also eine Ausnahme von der Regel, dass Eintritt von Methyl Verschiebung nach Roth bedingt.

Anthrapurpurin-Diäthyläther (Schm. P. 170°): 508.4 stark, unscharf.

Flavopurpurin-Triäthyläther: Breites Band im Grünblau, bei Verdünnung zerfallend in 535.3, 498.5, 468.4; der letzte Streif sehr schwach. Gegen Flavopurpurin ist also die gesetzmässige Verschiebung nach Roth vorhanden.

Anthraflavinsäure-Dimethyläther: 501.5, 472.6, 436.9, der dritte sehr schwach. Methyl bewirkt hier Verschiebung nach Roth.

Anthraflavinsäure-Diäthyläther: 501.5, 477.5, 439.8.

Chinizarin (rein): 550.7, 508.6, 483.0 (schwach).

Chinizarin-Monoäthyläther: 561.4, 519.8, 484.3 (schwach).

Chinizarin-Diäthyläther: 577.4, 535.4, 494.4 (schwach).

Erythrooxyanthrachinon-Karbonsäure zeigt keinen Absorptionsstreifen.

Oxyanthrachinonäthyläther verhält sich ebenso.

Flavopurpurin-Diäthyläther: 512.3, 501.5. Das Spectrum hat einen von Flavopurpurin so abweichenden Character, dass kein Vergleich möglich ist.

Isoanthraflavinsäure-Diäthyläther: 505.1 (stark); 492.3 (schwach).

177. Schütze[2] stellt für den Zusammenhang zwischen Absorption und Farbe folgenden mit der Nietzkischen Regel übereinstimmenden Satz auf: „Die einfachsten Farbstoffe (die nur Violett und Blauviolett absorbiren), sind grünlichgelb bis gelb; mit zunehmendem Moleculargewicht geht die Farbe im Allgemeinen in Orange, Roth, Rothviolett, Violett, Blauviolett, Blau, Blaugrün u. s. w. über."

Die Ergebnisse von Schützes (nicht spectroscopischen) Untersuchungen lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen: 1. Einer Verschiebung der Absorption von Violett nach Roth entspricht im Allgemeinen obige Farbenfolge

1) Die folgenden Angaben nach G. Krüss, Zs. physik. Chem. **18**. p. 559–562 (1895).

2) M. Schütze, Ueber den Zusammenhang zwischen Farbe und Constitution der Verbindungen. Zs. physik. Chem. **9**. p. 109–136 (1892).

(„Vertiefung des Farbentons"), einer Verschiebung von Roth nach Violett die umgekehrte („Erhöhung"). — 2. Die Atome und Atomgruppen bewirken bei ihrem Eintritt in ein Molecel eine, für die Verbindungen desselben Chromophors und dasselbe Lösungsmittel, characteristische Vertiefung („bathochrome Gruppen")[1]), oder Erhöhung („hypsochrome") des Farbentons. 3. Die Kohlenwasserstoffradicale wirken stets bathochrom; in homologen Reihen nimmt daher die Nuance mit dem Moleculargewicht an Tiefe zu. 4. Ebenso wächst die farbenändernde Wirkung der Elemente derselben Mendelejeffschen Gruppe mit zunehmendem Atomgewicht. 5. Wasserstoffaddition ist stets mit einer Erhöhung der Farbe verbunden. 6. Die Erhöhung resp. Vertiefung des Farbentones (die Verschiebung der Absorption nach Violett oder nach Roth) durch Substitution von hypso- oder bathochromen Gruppen oder durch Anlagerung resp. Abspaltung von Wasserstoff ist um so bedeutender, je näher am Chromophor die chemische Umsetzung stattfindet. Die durch die Structurformeln gegebenen Entfernungen der Atome von einander entsprechen im Allgemeinen ihren wirklichen Abständen; bisweilen scheinen jedoch in den Biderivaten des Benzols die Substituenten in p-Stellung einander näher zu sein, als die in m-Stellung. 7. Diese Regeln gelten nur für „monochromophore" Verbindungen und für solche „dichromophoren", deren beide Farbgruppen gleich sind und auch von den Nachbaratomen in gleicher Weise beeinflusst werden.

Von den hier von Schütze ausgesprochenen Regeln ist die erste, dass Substanzen, welche violett und blauviolett absorbiren, grüngelb seien, selbstverständlich, da die Farbe complementär zu den absorbirten Strahlen ist. Aber die zweite, dass mit zunehmendem Atomgewicht die Farbe sich in der angegebenen Reihenfolge ändere, kann nicht richtig sein, da es ganz von der Art der Absorption abhängt, ob sie eintreten kann oder nicht. Eine solche Farbenfolge kann eintreten, wenn die Absorption sich in einem oder mehreren Bändern äussert, die von Violett nach Grün rücken, aber zu beiden Seiten Licht durchlassen, wie bei den Alkylderivaten von Rosanilin. Der Farbenwechsel ist ein ganz anderer, wenn die Absorption allgemein ist und sich vom Ultraviolett bis ins Violett, dann bis ins Blau, ins Grün erstreckt. Ebenso ist Schützes Ausspruch unrichtig, dass Kohlenwasserstoffradicale immer bathochrom wirken, und dass in homologen Reihen die Farbe sich mit dem Moleculargewicht vertieft. Das ist durchaus nicht immer der Fall, bei den Azofarben z. B. ist es die Ausnahme.

178. Eine sehr vollständige Prüfung der Spectra von Azofarbstoffen hat Grebe[2]) ausgeführt; er zeichnet Curven für 107 verschiedene Farben, giebt aber nur wenig Messungen. Im Folgenden soll über seine Resultate berichtet werden.

1) „Man könnte diese Gruppen, deren Eintritt in die Molecel den Farbenton erhöht, als hypsochrome, die übrigen, die eine Vertiefung desselben erzeugen, als bathyno- oder kürzer bathochrome bezeichnen." p. 115.

2) C. Grebe, Ueber Azofarbenspectra. Zs. physik. Chem. **10**. p. 673—698 (1892).

Die Azofarbstoffe entstehen bekanntlich dadurch, dass man das Diazosalz eines aromatischen Amins mit Phenolen oder Aminen in alkalischer Lösung combinirt. Deshalb werden nur die beiden Componenten angeführt, z. B. Anilin + Phenol = Benzolazophenol. Er untersucht folgende Combinationen:

1. Diazosalz von Anilin + Phenol, Anilin, Naphtol, Naphtylamin.
2. „ „ Amidoazobenzol + Naphtol.
3. „ „ Amidoazotoluol + Naphtol.
4. „ „ Amidoazoxylol + α-Naphtolmonosulfosäure.
5. „ „ Amidoazobenzolmonosulfosäure + Naphtole.
6. „ „ Amidoazobenzoldisulfosäure + Naphtole.
7. „ „ Amidoazotoluolmonosulfosäure + Naphtole.
8. „ „ Benzidin- und Tolidinfarben.

Es ergiebt sich zunächst eine sehr einfache Beziehung zwischen Kohlenstoffgehalt und Lage der Streifen im Spectrum, indem die Streifen mit wachsender Kohlenstoffzahl aus dem Violett nach Roth rücken. Diese Regel gilt ausnahmslos. Nach der Bezeichnung von Schütze haben wir also eine bathochrome Verschiebung. Das Hydroxyl ist also eine bathochrome Gruppe.

Ist das Hydroxyl im Naphtalinrest substituirt, so übt die Stellung einen sehr regelmässigen Einfluss auf die Absorption aus. Es absorbiren die α-Körper ausnahmslos um etwa 20 μμ weiter nach Roth, als die isomeren β-Verbindungen. Diese Regel gilt auch für die correspondirenden Sulfosäuren, jedoch in beschränkterem Maasse, da die verschiedene Stellung der Sulfogruppe selbst einen orientirenden Einfluss auf die Absorptionsstreifen ausübt.

Beispiele bieten folgende Farbstoffe:

	x-Azo-β-Naphtol resp. Sulfosäure	Differenz der β-Isomeren in μμ
Anilin + α-Naphtol	β	22
„ + α-Naphtolmonosulfosäure . .	β	20.5
Amidoazobenzol + α-Naphtol	β	15
„ + α-Naphtolmonosulfosäure	β	17
„ + α-Naphtoltrisulfosäure	β	20
Amidoazobenzoldisulfosäure + α-Naphtol	β	22

Die Amidogruppe, NH_2, wirkt in dem einzigen von Grebe untersuchten Fall bathochrom. Amidoazobenzol absorbirt weiter nach Blau, als Chrysoïdin, welches ein NH_2 mehr enthält.

Bei den x-Azo-Naphtylaminfarben verhalten sich die Isomeren gerade umgekehrt wie bei den entsprechenden Naphtolfarben. Zieht man auch die Messungen von Hartley an diesen Verbindungen heran, so findet man, dass hier die β-Körper ausnahmslos weiter nach Roth hin absorbiren, als die α-Körper. Dieses gegensätzliche Verhalten der durch OH und NH_2 substituirten Körper stimmt auch mit den Erfahrungen von Schütze überein.

Tritt die Sulfogruppe in den Naphtolrest ein, so erscheint sie als hypsochrom; sie verschiebt den Streifen regelmässig um 30 bis 40 μμ nach Blau.

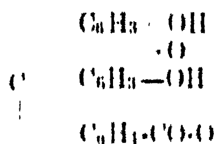
Ein Vergleich der Stoffe: x-azo-β-Naphtolmonosulfosäure 2.8 und x-azo-β-Naphtolmonosulfosäure 2.6 zeigt, dass die letzteren ausnahmslos bei längeren Wellenlängen absorbiren. Tritt eine Sulfogruppe in einen Naphtylaminrest, so wirkt sie auch hier hypsochrom. Den Einfluss der Stellung der Sulfogruppe sieht man daraus, dass Benzol-o-sulfosäure-azo-phenol mehr nach Roth zu absorbirt, als Benzol-m-sulfosäure-azo-phenol. Aus einem Vergleich aller Fälle findet man, dass die Absorptionsstreifen um so näher nach Roth liegen, je näher sich die Sulfogruppen den farbbildenden Radicalen NH_2, OH_2 befinden.

Die Schlüsse, zu welchen Grebe für die Azofarben gelangt, sind folgende:

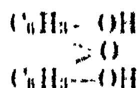
1. Die Absorptionsstreifen der Azofarben in Schwefelsäure wandern mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt von Violett nach Roth.
2. (a) Hydroxyl und Amid bewirken bei ihrem Eintritt Verschiebungen in gleichem Sinne. — (b) Die Stellung dieser Substituenten bethätigt einen durchaus regelmässigen Einfluss auf die Lage der Streifen.
3. (a) Die Sulfogruppe bewirkt bei ihrem Eintritt in den Naphtalinrest eine Verschiebung in umgekehrtem Sinne, und zwar um etwa 10 $\mu\mu$. Ausserdem tritt die Zweistreifung deutlicher und klarer hervor. (b) Die Stellung der Sulfogruppe hat ebenfalls einen durchaus regelmässigen Einfluss.

Die Verschiebung nach Blau, durch den Eintritt von NO_2 und NH_2, welche Krüss bei Nitroalizarin und Amidoindigo bemerkt hat, gilt jedoch nicht unbedingt; der Eintritt von NO_2 in Fluorescëin giebt eine Verbindung welche in alcoholischer Lösung eine Verschiebung des Streifens nach Roth zeigt

179. Wichtige Untersuchungen über Eosinfarbstoffe hat E. Vogel[1]) ausgeführt; sämmtliche Messungen wurden an photographischen Spectren gemacht, die mittelst eines Spectrographen mit zwei Compoundprismen aufgenommen waren. Nach der Structurformel enthält das Fluorescëin



zwei Resorcinreste und einen Phtalsäurerest; die Resorcinreste



enthalten vier Wasserstoffatome, die durch Halogene ersetzbar sind. Das Gleiche gilt von den vier Wasserstoffatomen des Phtalsäurerestes $-C_6H_4-CO.O-$,

1) E. Vogel, Ueber die Lage der Absorptionsstreifen und Lichtempfindlichkeit organischer Farbstoffe. Wiedem. Ann. 43. p. 449—472 (1891).

so dass 8 Wasserstoffatome des Fluoresceïns gegen Halogene austauschbar sind.

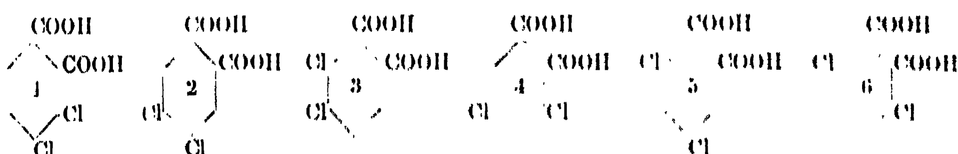
Der Eintritt von Chlor in den Phtalsäurerest bewirkt keine der Anzahl der eingetretenen Chloratome proportionale Verschiebung des Streifens nach Roth.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate:

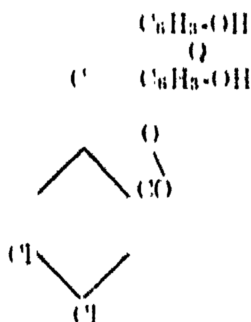
Beobachter	Name der Substanz	Wellenlänge des Maximums der Absorption in $\mu\mu$ der Lösungen in	
		Wasser unter Zusatz eines Alkalis	Alcohol unter Zusatz von Alkali
G. Krüss	Fluoresceïn	494	480.8
	Dibromfluoresceïn	504.8	509.1
	Tetrabromfluoresceïn	515.9	525.1
		Wasser	Alcohol
H. W. Vogel	Fluoresceïn	496	500
	Tetrachlorfluoresceïn	508	
	Dijodfluoresceïn		518
	Tetrajodfluoresceïn		535
	Tetrachlortetrabromfluoresceïn	537	
	Tetrachlortetrajodfluoresceïn	548	

Beobachter	Name der Substanz	Lösung in Wasser + NH_3	Lösung in Alcohol + NH_3
E. Vogel	Fluoresceïn	491	500
	Homofluoresceïn	495.5	514
Im Phtalsäurerest substituirt	Dichlorfluoresceïn	505	517.5
	Tetrachlorfluoresceïn	510	522
	Tetrabromfluoresceïn	510	522
	Thiodichlorfluoresceïn	503 und 530	
In den Resorcinresten substituirt	Dibromfluoresceïn	501	510
	Tetrabromfluoresceïn	517.5	522
	Dijodfluoresceïn	507	518
	Tetrajodfluoresceïn	523	530
In Phtalsäure- und Resorcinresten substituirt	Dichlortetrabromfluoresceïn	531.5	546.5
	Dichlortetrajodfluoresceïn	540	556.3
	Tetrachlortetrabromfluoresceïn	537	548
	Tetrachlortetrajodfluoresceïn	548	560
	Octobromfluoresceïn	537	548
	Tetrabromtetrajodfluoresceïn	548	560
	Thiodichlortetrabromfluoresceïn	520.5	526.5
	Thiodichlortetrajodfluoresceïn	560	565

Man sieht aus diesen Zahlen, dass der Eintritt der zwei ersten Chloratome in den Phtalsäurerest im Dichlorfluoresceïn eine Verschiebung um 14 $\mu\mu$ in der wässrigen, um 17.5 $\mu\mu$ in der alcoholischen Lösung hervorruft. Der Eintritt weiterer zwei Cl-Atome in denselben Rest beim Tetrachlorfluoresceïn verschiebt aber nur um 5 resp. 4.5 $\mu\mu$. Vogel erklärt diese Erscheinung durch die Stellungen im Phtalsäurekern in folgender Weise: In der Dichlorphtalsäure sind folgende 6 Stellungen der Chloratome möglich:



„Für ausgeschlossen halte ich bei dem Dichlorfluoresceïn nach dem spectralanalytischen Verhalten des Di- und Tetrachlorfluoresceïns die Stellungen 1, 3, 4 und 5. Ständen nämlich die beiden Chloratome der Dichlorphtalsäure in einer dieser Stellungen, so würden für weitere zwei Cl-Atome nur gleichwerthige Stellen übrig bleiben. Dieselben würden also gleichfalls zu einander in Orthostellung (1:3) oder in Metastellung (4:5) stehen. Dann müsste aber die durch die zwei Cl-Atome des Dichlorfluoresceïns bewirkte Verschiebung des Streifens eine gleiche oder wenigstens annähernd gleiche sein, wie die durch weitere zwei Cl-Atome bewirkte. Da dies nun nicht der Fall ist, so können die Cl-Atome des Dichlorfluoresceïn resp. der Dichlorphtalsäure nur die Stellungen 2 oder 6 haben. — Halogen tritt nun bekanntlich zu Carboxyl fast ausschliesslich in Metastellung, demnach hat die durch directes Chloriren von Phtalsäure dargestellte Dichlorphtalsäure die in 2 gegebene Formel, und das daraus dargestellte Dichlorfluoresceïn die Formel:



Es verschiebt also Chlor bei Eintritt in die Metastellung zu den Carboxylresten des Fluoresceïns das Absorptionsmaximum stärker nach Roth, als bei Eintritt in die Orthostellung.

Der Eintritt von 4 Atomen Br in den Phtalsäurerest des Fluoresceïn bewirkt eine Verschiebung des Streifens um 19 $\mu\mu$ nach Roth in der wässrigen Lösung, um 22 $\mu\mu$ in der alcoholischen, Br wirkt also ebenso wie Cl. Demnach dürften 2 Br eine gleiche Verschiebung bewirken, wie zwei Cl, nämlich 14 $\mu\mu$, und dieses Verhalten wäre wie beim Chlor durch die verschiedene Stellung der Bromatome zu erklären."

Der Eintritt von 4 Br in die Resorcinreste bewirkt eine wesentlich grössere Verschiebung in der wässrigen Lösung, nämlich um 26.5 $\mu\mu$ gegenüber 19 $\mu\mu$ bei Eintritt in den Phtalsäurerest. In der alcoholischen Lösung ist dagegen die Verschiebung merkwürdiger Weise in beiden Fällen die gleiche, nämlich 22 $\mu\mu$.

Die Verschiebung des Absorptionsmaximums sowohl in der wässrigen als

ich der alcoholischen Lösung durch Eintritt von Brom in die Resorcinreste ächst, wie schon Krüss bei der wässrigen Lösung nachwies, proportional er Anzahl der eingetretenen Br-Atome, wie folgende Zahlen zeigen:

	Wasser	Alcohol		Wasser	Alcohol	
E. Vogel	491	500	G. Krüss	491	480.8	Fluoresceïn
	504	510		501.8	509.1	Dibromfluoresceïn
	517	522		515.9	525.1	Tetrabromfluoresceïn

Die Zahlen, welche Krüss für die Lage der Absorptionsmaxima der lcoholischen Lösung gefunden hat, lassen keine Gesetzmässigkeit erkennen; uffallend ist auch, dass Krüss die Streifen des Fluoresceïn in Alcohol bei leinerer Wellenlänge findet als in wässriger Lösung, während nach H. W. ogel und E. Vogel die Kundtsche Regel gilt, d. h. die Streifen in Alcohol ehr nach Roth liegen. Die Verschiedenheit der gefundenen Zahlen hat ahrscheinlich ihren Grund in den verschiedenen Beobachtungsmethoden.

Für den Eintritt von Jod ergeben sich die Zahlen:

	Wasser	Alcohol	Nach H. W. Vogel
Fluoresceïn	491	500	500
Dijodfluoresceïn	504	518	518
Tetrajodfluoresceïn	523	530	535

Danach beträgt die proportionale Verschiebung für ein Atom Jod in ässriger Lösung 8 $\mu\mu$, in alcoholischer 9 $\mu\mu$.

Wie oben angeführt wurde, bewirkt der Eintritt von 4 Br-Atomen in ie Resorcinreste eine Verschiebung in der wässrigen Lösung von 26.5 $\mu\mu$. ddirt man also 26.5 zu den Zahlen, welche für die Absorptionsstreifen des Dichlor-, Tetrachlor- und Tetrabrom-Fluoresceïn gefunden sind, so ist zu erarten, dass man die Wellenlängen der Absorptionsstreifen des Dichlortetrarom-, Tetrachlortetrabrom- und Octobrom-Fluoresceïn erhalten wird; das bestätigt sich wirklich

	berechnet	gefunden	
Dichlorfluoresceïn	505 + 26.5 = 531.5	531.5	Dichlortetrabromfluoresceïn
Tetrachlorfluoresceïn	510 + 26.5 = 536.5	537	Tetrachlortetrabrom „
Tetrabromfluoresceïn	510 + 26.5 = 536.5	537	Octobromfluoresceïn.

Andere derartig berechnete Zahlen stimmen aber mit der Beobachtung icht überein, so dass ein allgemein gültiges Gesetz für die Verschiebung der bsorptionsstreifen des Fluoresceïns durch Eintritt von Cl, Br, J noch nicht efunden ist.

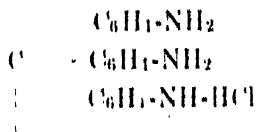
Die Hauptresultate dieser Untersuchung sind:

1. Die von Krüss zuerst bei halogen-substituirten Phtaleïnen beobachete Proportionalität der Verschiebung der Absorptionsstreifen und der Zahl er substituirten Atome bildet nicht die Regel, sondern die Ausnahme.

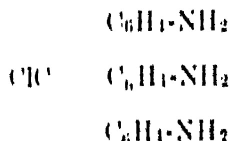
2. Die Verschiebung der Absorptionsstreifen der Eosinfarbstoffe hängt nicht nur von der Zahl der substituirten Atome, sondern auch von ihrer Stellung ab.

3. Die Verschiebungen sind demnach verschieden, je nachdem das substituirende Element in den Phtalsäurerest oder in die Resorcinreste eintritt, bei Beobachtung der wässrigen Lösung. Ferner spielt die Stellung im Phtalsäurerest eine erhebliche Rolle; auch ist das Lösungsmittel von Einfluss.

180. Die Constitution von Fuchsin ist nach O. und E. Fischer:



Dagegen schreibt Nietzki, um dem Farbstoff eine chinoide Gestalt zu geben:



und Rosenstiehl stellt aus anderen Gründen die Constitution so dar:



Vaubel zeigt, dass die erste Formel allein zu allen chemischen Beobachtungen passt, welche zur Lösung der Frage herangezogen werden können.

In Betreff der Triphenylmethanderivate sind durch zahlreiche Untersuchungen einige Resultate erhalten worden, welche Vaubel[1] in folgender Weise zusammenfasst:

1. Die Amidoderivate des Methans sind erst dann im Stande Farbstoffe zu bilden, wenn in zwei von den vorhandenen Benzolringen je eine Amidogruppe eingetreten ist. — So fanden O. Fischer[2] für das Dimethylamidotriphenylmethan und Nölting für das Amidotriphenylmethan, dass diese Körper nach der Oxydation nur sehr schwache färbende Eigenschaften haben Sie sind also viel mehr Chromogene als Farbstoffe.

2. Die Einführung einer Amidogruppe in die Metastellung erhöht nur die Intensität, verändert aber nicht den Farbstoffcharacter: es müssen also die besonders wirksamen Amidogruppen die Parastellung einnehmen.

So ist das Oxydationsproduct des Tetramethyldiamidotriphenylmethans grün gefärbt, das des Tetramethylparamidomonometamidotriphenylmethans zeigt dieselbe Farbe.

4. Wenn die Basicität einer der drei Amidogruppen durch Acetyliren oder durch Ueberführung in eine Ammoniumgruppe zerstört ist, ist die Wirkung dieser Gruppe im Wesentlichen aufgehoben. (Nölting.)

Die Berechtigung dieses Satzes zeigt das Beispiel des Acetyltetramethylpararosanilins, welches ebenfalls eine grüne Farbe zeigt, wie das Oxydations-

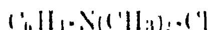
1) W. Vaubel, Ueber das Verhalten der Triphenylmethanfarbstoffe gegen nascirendes Brom. J. f. pract. Chem. **185**. p. 347—351 (1894); ibid. p. 351—361, 362—369 (1894).

2) O. Fischer, Ber. chem. Ges. **11**. p. 952 (1878).

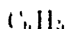
roduct des Tetramethyldiamidotriphenylmethans, während das Tetramethyl-iamidotriphenylmethan violett ist.

4. Nehmen andere Gruppen die Parastellung der Amidogruppe ein, so ird die Farbe des betreffenden Körpers dadurch nicht wesentlich verändert. o zeigt die Verbindung





ine grüne Farbe, ebenso auch





Auch in der Orthostellung ist z. B. die Hydroxylgruppe von kaum beerkbarem Einfluss.

Ordnet man die Triphenylmethanfarbstoffe nach der Reihenfolge: orange rün, blau, violett und bezeichnet sie durch xp + yo, was die Summe der ubstituirenden Wirkungen der Amidogruppe in Para- und Ortho-Stellung beeichnen soll, und zugleich ein Maass für die Basicität ist, so ergiebt sich: Drange und orangeroth sind diejenigen Farbstoffe, für welche der Wirkungsverth der Basicitat der Amidogruppen ausgedrückt ist

durch 1p + 1o = 2, oder 2p + 1o = 3,
für grün durch 2p + 2o = 4,
für blau durch 3p + 3o = 6,
für blauviolett durch 3p + 3o = 6,
für violett durch 2p + 4o = 6, oder 3p + 3o = 6,
für rothviolett durch 3p + 4o = 7, oder 3p + 5o = 8, oder 3p + 6o = 9.

Unstreitig ist also hier ein gewisser Zusammenhang zwischen Farbstoffcharacter und Basicität resp. Stärke der Amidogruppen vorhanden. Die venigen Ausnahmen kommen wohl nicht in Betracht, da sie sich auch wieder lurch besondere Eigenschaften von den anderen Derivaten unterscheiden.

Interessant ist auch der Umstand, dass die Farbenscala die Reihenfolge ler Farben des Sonnenspectrums einhält, wobei wahrscheinlich das Fuchsin eher zum Violett als zum Roth zu rechnen ist.

Diese letzte Angabe ist nicht richtig; denn während die rothen Strahlen im längsten durchgelassen werden von stark concentrirten Lösungen, wird las violett vollkommen absorbirt, bis eine starke Verdünnung, wie 1 mg-Molecel in 500 Alcohol in 3 mm Schicht erreicht ist.

181. Buntrock[1]) findet, dass die Regel von Liebermann und v.

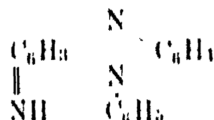
1) A. Buntrock, Zur neueren Entwicklung der Anthrachinonfarbentheorie. Ber. chem. Ges. **34**. p. 2344—2349 (1901).

Kostanecki, nach welcher nur Oxyanthrachione, die zwei Hydroxylgruppen enthalten, Farbstoffe sein können, nicht richtig sei, vielmehr auch Anthrachinone ohne Hydroxylgruppen sehr brauchbare Farbstoffe seien. „Es steht also fest, dass Oxyanthrachinone, auch wenn sie nur eine Hydroxylgruppe enthalten, oder mehrfach hydroxylirte Anthrachinone, auch wenn sie Hydroxylgruppen nicht in Orthostellung enthalten, Beizen anfärben."

Unter der grossen Anzahl von Anthrachinonderivaten, welche sehr werthvolle Farbstoffe sind, giebt es drei verschiedene Classen: 1. die nur hydroxylirten, 2. die Hydroxyl- und Amidoderivate, 3. die reinen Amidoderivate.

Unter den Gliedern der ersten Classe haben diejenigen färbende Eigenschaften, welche wenigstens zwei Hydroxylgruppen in der Orthostellung besitzen; sie färben nur gebeiztes Garn. Die Farben der zweiten Classe färben gebeizte thierische und vegetabilische Faser, ungebeizte Seide und Wolle; bei ihnen sind Hydroxyle in der Orthostellung durchaus nothwendig.[1] Die Farbstoffe der dritten Classe endlich färben nur ungebeizte thierische Faser.

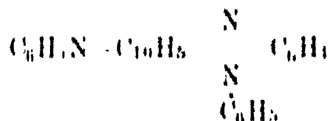
182. Eine Classe von Farbstoffen, welche als Induline bekannt sind, und welche durch sehr verschiedene Reactionen bei der Erhitzung von Azo-, Azoxy- und Amidoazo-Verbindungen mit Salzen von Anilin oder anderen aromatischen Aminen entstehen, sind Derivate von Phenazin. Dem einfachsten derselben ist die Constitution zugeschrieben worden:



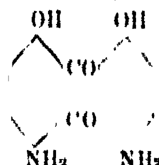
Die Azingruppe und daher der Chromophor ist



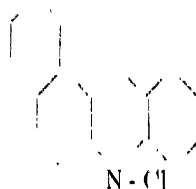
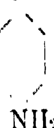
Die Rosinduline sind Derivate, in welche Naphtalin- und Benzolnaphtalingruppen eingeführt sind. So liefert das Rosindulin aus Nitrophenol und Naphtylamin und Anilin eine Base mit der Constitutionsformel:



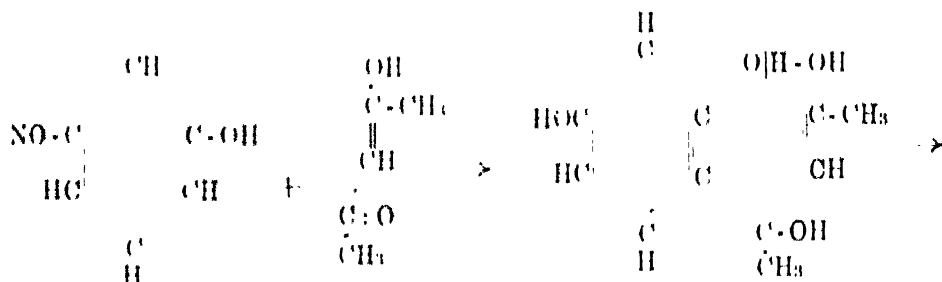
1) p-Diamidochrysazin, welches keine Sulfogruppe enthält, chromirte Wolle in schönen grünblauen Nüancen, ungebeizte Wolle röthlich blau anfärbt:



Kehrmann und Nüesch[1] haben die Absorptionsspectra einiger dieser ubstanzen untersucht. Sie weisen auf den geringen Einfluss hin, welchen ie Aminogruppen in der Para- und Metastellung in der Phenylgruppe auf die 'arbe ausüben, wie man erkennt, wenn man die verdünnte alcoholische Lösung es betreffenden Isorosindulins mit der Muttersubstanz, dem Salz von Phenyl-aphtophenazonium vergleicht. So ergiebt z. B.

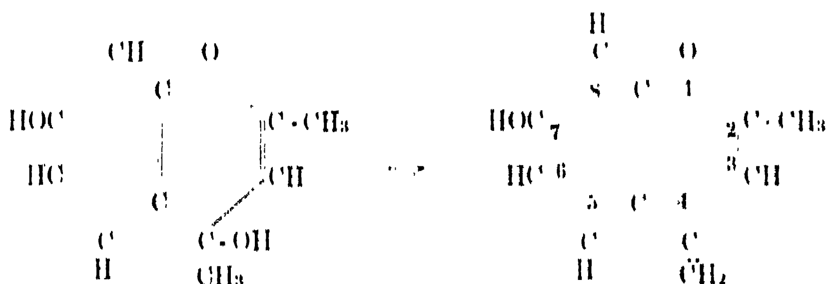
Phenylnaphtophenazonium	Isorosindulin Nr. 15	Isorosindulin Nr. 14
N N·Cl	N N·Cl NH₂	 N·Cl  NH₂
Violett, Blau und ein Theil es Grün werden absorbirt mit charfer Grenze bei λ 5120; ler übrige Theil des Spectrums fast unverändert.	Ebenso, scharfe Grenze bei λ 5030.	Ebenso, aber Grenze weniger scharf, die Absorption nimmt ab zwischen λ 4980 bis 5080.

183. Der Aufbau eines Farbstoffes durch Addition eines sauerstoffhaltigen Ringes zu dem Benzolring wird in einer interessanten Mittheilung von Bülow und Wagner[2] dargestellt. Es giebt vier Derivate, welche zeigen, dass bei ler Combination eines unsymmetrischen Benzoylaceton mit Phenolen zur Bildung eines Benzoyl-Pyranol-Derivates, die Phenylreste immer in die Orthostellung zum Sauerstoff des Ringes gehen, während das Methyl sich in die Parastellung begiebt.

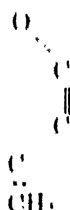


[1] F. Kehrmann und P. Nüesch, Ueber das 15. Isomere des Rosindulins. Ber. Chem. Ges. **34**. p. 3099—3104 (1901).

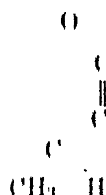
[2] C. Bülow und H. Wagner, Ueber Derivate des 1:4 Benzopyranols, der Muttersubstanz einer neuen Klasse von Farbstoffen. Ber. chem. Ges. **34**, 2. p. 1782—1804 (1901).



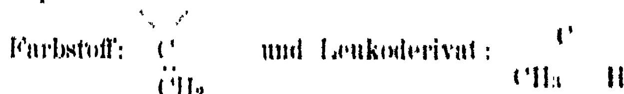
Diese Verbindungen sind richtige Farben und Färbestoffe; man muss also ebenso wie bei den Acetylacetonderivaten den Atomcomplex



als Chromophor betrachten. Der Unterschied zwischen ihm und dem Chromophor der Flavone, welche eine ganze Reihe gelber Farbstoffe vegetabilen Ursprungs bilden, ist der, dass ein zweiwerthiger Methylenrest an Stelle des Ketosauerstoffs steht. Reducirende Agentien liefern Leukoderivate, welche den Farbstoff durch Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffs wieder erzeugen; mit andern Worten, die Gruppe:



ist kein Chromophor, und der Unterschied zwischen ihnen ist nur:



184. Seit einiger Zeit hat man erkannt, dass Stellungsisomere oft wichtige Unterschiede im Farbenton zeigen, so dass sich kein allgemeiner Ueberblick über ihre Beziehungen erhalten lässt. Die zuerst erwähnten Beispiele waren wahrscheinlich die beiden Tropäoline 000 Nr. 1 und 000 Nr. 2 und Säurebraun und Fast red, in welchen nur eine OH-Gruppe verschiedene Stellung hat (siehe S. 260). Betrachtungen über batho- und hypsochrome Gruppen sind daher unvollständig, haben oft gar keine Bedeutung, namentlich bei sehr complicirten Molekeln. Besonders durch Einführung auxochromer Gruppen wird der Farbenton in auffallender Art geändert.

Kostanecki und Tambor[1]) untersuchten isomere Farbstoffe, welche

1) St. v. Kostanecki und J. Tambor, Ueber die 6 isomeren Monoxybenzolacetophenone (Monoxychalkone). Ber. chem. Ges. **32**, 2. p. 1921—1926 (1899).

lieselbe Constitution haben und nur ein Hydroxyl enthalten, dessen Stellung um Chromophor verschieden ist. Dreher und Kostanecki[1]) hatten vorher emerkt, dass bei den beiden isomeren Monooxyxanthonen die Farbenänderungen urch veränderten Abstand des salzbildenden Hydroxyls vom Chromophor beingt sind: das 1-Oxyxanthon ist gelb; es enthält das Hydroxyl nächst dem 'hromophor, d. h. in der o-Stellung. Das 2-Oxyxanthon ist schwach gefärbt; n ihm sind die beiden bedingenden Gruppen in der m-Stellung, also weiter on einander entfernt. Dasselbe gilt auch für das 1-Oxyxanthon; es ist farbos, löst sich aber mit intensiv gelber Farbe in Alkalien, so dass der Farbharacter unverkennbar ist. Ganz anders verhält sich das 3-Oxyxanthon, in velchem das Hydroxyl die p-Stellung einnimmt; hier zeigt sich das Gelb nur n concentrirter Lösung des Na-Salzes. Eine verdünnte alcoholische Lösung rscheint farblos und in freiem Zustand ist die Verbindung ganz weiss.

Andere Farbstoffe mit nur einem Chromophor scheinen ähnliche Verhältisse aufzuweisen. Die drei isomeren Mononitrophenole, drei isomere Nitrailine und das m- und p-Nitrodimethylanilin zeigen ähnliche Eigenschaften; as o-Nitroderivat von Dimethylanilin wurde erst später gefunden. Von den Nitrophenolen ist die o-Verbindung intensiv gelb und löst sich in Alkalien rangefarbig; die m-Verbindung ist hellgelb, löst sich in Alkalien mit einer 'arbe, die orange, aber deutlich weniger roth ist. Die p-Verbindung endlich cheint farblos[2]), liefert in Akalien gelbe Lösung. Das p-Isomere hat also die ellste Farbe, dann folgt das m-Derivat und beim o-Derivat reicht die Aborption am Weitesten nach Roth.

Bablich und Kostanecki[3]) erhielten drei hydroxylirte Monoxybenzoylcetophenone, bei welchen die Hydroxyle im Aldehydrest liegen. Die o-Verindung hatte die dunkelste Farbe, die hellste zeigte die m-Verbindung, nicht ie p-Verbindung, wie bei den eben erwähnten Körpern. Dieselbe Folge der 'arbentöne findet sich bei den drei Monoxybenzalindandionen von Kostanecki nd Laczkowski, welche im Aldehydrest hydroxylirte Isomere sind.

Ganz dieselbe Regelmässigkeit haben die drei isomeren Monoxybenzalromindanone von Kostanecki und Laczkowski[4]), wie folgende Tabelle zeigt:

		Monoxybenzalacetophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4(OH)$	Monoxybenzalindandion $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:CH \cdot C_6H_4(OH)$	Monoxybenzalbromindanon $BrC_6H_3<^{CH_2}_{CO}>C:CH \cdot C_6H_4(OH)$
er-	crystallisirt	gelb	orangeroth	Gelb
ung	in alkal. Lösung	rothgelb	Magentaroth	Gelblichroth
er-	crystallisirt	blassgelb	Orangegelb bis gelb	Hellgelb
ung	in alkal. Lösung	dunkelgelb	Orange	Röthlichgelb
er-	crystallisirt	weiss	Gelb	Hellgelb
ung	in alkal. Lösung	blassgelb	Gelb	Gelb

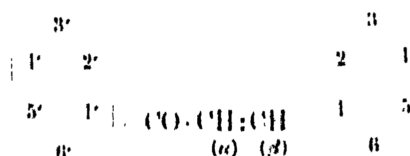
1) E. Dreher und St. v. Kostanecki, Ueber die Constitution der Monooxyxanthone. er. chem. Ges. **26** p. 71—78 (1893).

2) Siehe dazu p. 239.

3) Bablich und v. Kostanecki, Ber. chem. Ges. **29**. p. 233—236 (1896).

4) St. v. Kostanecki und Laczkowski, Ber. chem. Ges. **30** p. 2138—2144 (1897).

185. Es schien von Interesse, die drei Monoxybenzalacetophenone zu untersuchen, welche in dem Ketonrest hydroxylirt sind. Das o-Derivat war schon von Feuerstein und Kostanecki[1]) dargestellt durch Verbindung von o-Oxyacetophenon mit Benzaldehyd. Nach einem ähnlichen Verfahren konnten die beiden anderen Isomeren durch die Einwirkung von Benzaldehyd aus dem p- und m-Oxyacetophenon erhalten werden. Da der Kohlenstoffkern von Benzalacetophenon in manchen anderen Chromogenen vorkommt — wie z. B. bei Benzalcumaron, Benzalindandion, Benzalindanon und auch in Flavon —, und da Benzalacetophenon wegen seiner Beziehung zu Chinon für die Farbenchemie von theoretischem Interesse ist, so schien es wünschenswerth, einen kürzeren Namen für diese Verbindung einzuführen. Da Benzalacetophenon nicht ein reines Gelb liefert, wie Flavon und Xanthon, sondern ein röthliches Gelb wurde vorgeschlagen, den Namen Chalkone (von dem griechischen χαλκός, Erz namentlich Kupfer) einzuführen und die Derivate nach folgendem Schema zu bezeichnen:



Eine Vergleichung der Farben der isomeren Farbstoffe, bezeichnet nach den Zahlen und Stellungen der OH-Gruppe, giebt folgende Tabelle.

	Crystalle	Lösung in Alkali	Lösung in Schwefelsäure
2' o-Oxychalkon	Gelbe Nadeln	Orange	Gelb
3' m- „	Blassgelbe Platten	Gelb	Gelblichroth
4' p- „	Gelbe Nadeln	Gelb	Gelblichroth
2 o- „	Gelbe Blättchen	Gelblichroth	Gelblichroth
3 m- „	Weisse Blättchen	Blassgelb	Gelb
4 p- „	Blassgelbe Stufen	Dunkelgelb	Orange

Die Farbendifferenz ist weniger deutlich, wenn das Hydroxyl sich im Ketonrest der Monoxychalkone befindet, als bei den drei andern Isomeren. Das 2'-Oxychalkon hat eine röthlichgelbe Farbe und giebt ein intensiv gelbes, schwach lösliches Na-Salz. Dadurch unterscheidet es sich merklich von all den anderen Monoxychalkonen; es ist nur wenig löslich in verdünnten alkalischen Lösungen. Der gleiche Wechsel zeigt sich bei den o- und m-Verbindungen, aber die p-Verbindung erscheint dunkler als die m-Verbindung, was nicht der Fall ist bei den Nitrophenolen u. s. w.

Das Interesse, welches sich an die Untersuchung der Oxychalkone knüpft, liegt darin, dass sie nur zwei Benzolkerne enthalten, darin vergleichbar mit den Tropäolinen. Es war nicht zu erwarten, dass die Ersetzung von Wasserstoff in der Acetongruppe einen so bedeutenden Einfluss auf den Farbenton

1) W. Feuerstein und St. v. Kostanecki, Ber. chem. Ges. **31**, I. p. 715 (1898).

aben würde, als wenn das Hydroxyl für den Wasserstoff in den Benzolringen ingeführt würde.

186. Eine Reihe von isomeren Oxyflavonen wurde von Friedländer und Neudörfer[1] untersucht, die sich durch die Stellung von Methoxyl- und Hydroxylgruppen in den drei verknüpften Benzolringen unterscheiden, wie man aus den folgenden Constitutionsformeln ersieht:

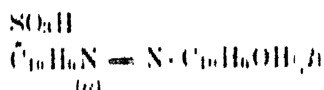
Constitution	Lösung in H_2SO_4	Lösung in kaustischem Alkali
O C CH CO	Orangegelb	—
CH_3O O C CH CO	Orangegelb	
H O O HO C CH CO	Orange	Violettroth
OH O HO C CH CO	Gelb	Gelb
OH OH O C CH CO	Eosinroth	Violettblau

1) C. Friedländer und J. Neudörfer, Ueber das Ketocumaran und einige Condensationsproducte desselben. Ber. chem. Ges. **30**, 1. p. 1077—1083 (1897).

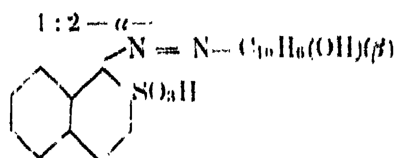
Constitution	Lösung in H_2SO_4	Lösung in kaustischem Alkali
O–CH_2, O, O, HO, C, CH, CO	Orange	Violettroth
OH, H, OH, O, O, HO, C, CH, CO	Orange	Violettbraun
OH, OH, O, HO, C, CH, CO	Orange	Violettroth

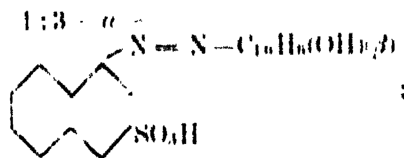
Die verschiedene Stellung der Hydroxylgruppen hat unzweifelhaft einen grossen Einfluss auf die Absorption dieser Substanzen, bei welchen die Constitution des Kernes immer die gleiche bleibt. Man wird erkennen, dass eine Methoxylgruppe geringen Einfluss hat; wenn zwei Hydroxyle in demselben Ringe in der Stellung 1 : 2 sind, ist die Farbe am tiefsten, wenn in zwei verschiedenen Ringen, ist die Farbe am hellsten, d. h. es ist am wenigsten Absorption vorhanden.

187. Das lange bekannte Echt Roth A aus Naphthionsäure und β-Naphtol ist eines der sieben Derivate von der Formel:



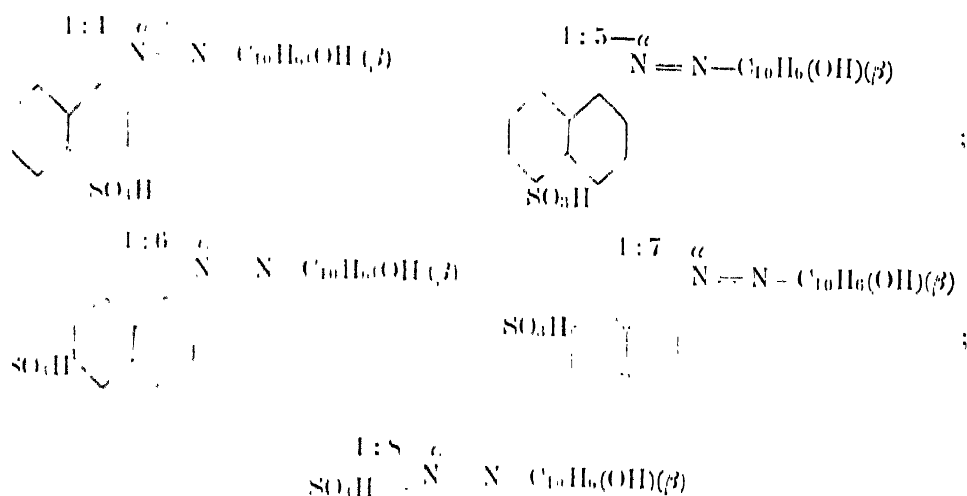
Sie sind alle ähnlich constituirt, unterscheiden sich nur durch die Stellung der Sulfogruppe in dem Naphtylaminrest. v. Georgievics[1]) hat diese Substanzen untersucht, Valenta ihre Absorptionsspectra gezeichnet. Ihre Structurformeln sind folgende:





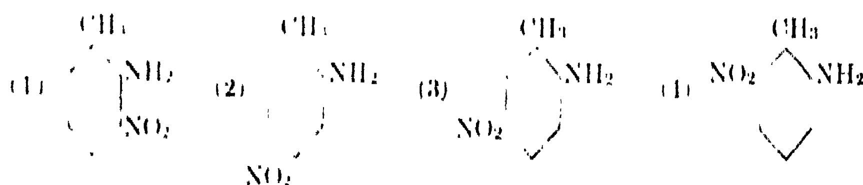
;

1) G. v. Georgievics, Ueber die Azofarbstoffe aus β-Naphtol und den Monosulfosäuren des α-Naphtylamins. Wien. Ber. **109**, IIb. p. 612—625 (1900).



Es ergiebt sich aus den Zeichnungen, dass die Curven durchweg die gleiche Form haben, aber das Absorptionsmaximum rückt desto mehr nach roth, je mehr die Schwefelsäuregruppe SO_3H sich von der Stellung 2 bis 4 verschiebt, wobei das 1 : 4 Derivat in dieser Beziehung obenan steht. In der 1 : 5-Stellung kommt die SO_3H-Gruppe an einen andern Benzolring, die Absorption geht zurück etwa in die Lage der 1 : 2-Verbindung, und geht noch weiter zurück, indem die SO_3H-Gruppe weiter wandert, so dass in der 1 : 8-Verbindung die Absorption am meisten nach Blau hin liegt. Die Curven geben aber keine genügend deutliche Darstellung der Spectra.

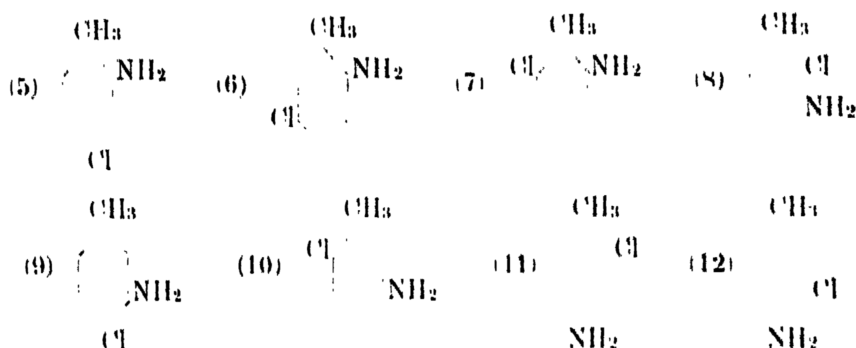
188. Auch Reverdin und Crépieux[1]) haben die Frage der Stellung studirt, und zwar besonders an den Nitrotoluidinen und Chlortoluidinen, die azotirt und mit 1 : 4-Naphtolsulfosäure verbunden wurden. Die aus den Nitrotoluidinen erhaltenen Farben geben orangerothe bis rothe Lösungen; die Farben der Basen 1, 2 und 4 sind fast identisch orangeroth; aber die der



Base 3 ist deutlich röther. Chromophore sind hier NO_2 und NH_2.

Die Chlortoluidine haben folgende Structurformeln:

1) F. Reverdin und P. Crepieux, Untersuchungen über den Einfluss der Stellung verschiedener Chromophore im Molecüle auf die Nuance und übrigen Eigenschaften der Farbstoffe. Ber. chem. Ges. **33**. 2. p. 2497—2503 (1900).



Die Farbstoffe der Chlorderivate, welche den Nitro-o-toluidinen entsprechen (wie die Chlor-o-toluidine), geben einen rötheren und leuchtenderen Ton. Vergleicht man die Farben der Nitrotoluidine, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)(NO_2) = 1:3:4$ mit denen aus den entsprechenden Chlortoluidinen, so findet man bei letzteren einen gelblicheren Ton, der zwischen orange und roth liegt, aber mehr oder weniger röthlich ist. Die Farben aus den Basen 6 und 5 sind entschieden röther als die aus 9, 10, 12, 8 und 11, die einander sehr ähnlich sind; die Base 7 giebt die gelblichste Farbe.

Die Derivate von o-Toluidin sind durch rötheren Ton ausgezeichnet, mit Ausnahme von dem, in welchem das Cl die Orthostellung gegenüber der Methylgruppe einnimmt. Die Derivate der m- und der p-Toluidine sind sämmtlich gelblich.

Mit Bezug auf Glanz der Farbe zeigt sich, dass diese Eigenschaft am wenigsten vorhanden ist, wenn die Gruppe -N:N- in den Nitroderivaten zunächst der NO_2-Gruppe liegt. Die wenigst brillante Farbe, die aus den Chlortoluidinen erhalten wird, ist die aus Base 8; das scheint von der nahen Stellung des Cl zu der Amidogruppe zu kommen und ist am deutlichsten, wenn alle drei Gruppen (CH_3) (Cl) (NH_2) sich in o-Stellung befinden, Cl aber zunächst an der Amidogruppe, wie in der Base 8.

189. Nur ganz kurz möge über Arbeiten von Lemoult[1]) und von Bayrac und Camichel[2]) und einen zwischen diesen Autoren entstandenen Streit berichtet werden. Der erstgenannte Autor misst nicht die Lage des Absorptionsmaximums, sondern des Minimums, und zwar nach willkürlicher Scala. Er glaubt zu finden, dass bei den von Triphenylmethan abstammenden Farben die Lage des rothen Transmissionsbandes gesetzmässig sei, nämlich bei denen, welche zwei tertiäre Stickstoffatome in der Parastellung gegen den centralen Kohlenstoff haben, bei etwa 686 $\mu\mu$ liege, bei denen, welche eine dritte Stickstoffgruppe besitzen, bei 666 $\mu\mu$. Diese Angaben werden von Bayrac und Camichel für falsch erklärt. Sie untersuchen eine grosse Anzahl von Indo-

1) P. Lemoult, C. R. **131**. p. 839—842 (1900); C. R. **132**. p. 142—145, 784—787 (1901).

2) P. Bayrac et C. Camichel, C. R. **132**. p. 338—340, 485—487, 882—885 (1901); J. d. Phys. (4) **1**. p. 148—151 (1902). Siehe auch C. R. **122**. p. 193—195 (1896).

henolen und Triphenylmethanfarbstoffen. Sie stellen schliesslich folgende Geetze auf: 1. Wenn ein tertiärer Stickstoff durch einen primären ersetzt wird, o rückt das Absorptionsmaximum nach Blau, welches auch das Lösungsmittel ein mag. 2. Eine Substitution in der Orthostellung im Phenol, aus welchem as Indophenol abgeleitet ist, bewirkt eine Verschiebung des Absorptionsaximums, welche noch grösser sein kann, als die unter 1. erwähnte. Damit st die Bedeutung der Substitution evident: nicht die auxochromen Gruppen llein modificiren die Natur eines Farbstoffes. 3. Eine Substitution in der Ietastellung im Phenol bewirkt beim Indophenol eine sehr geringe Verschiebung ach Roth oder Blau.

190. Ausführlicher sollen Untersuchungen von Formánek[1]) besprochen verden. Vergleicht man die Absorptionsspectra der Farbstoffe, welche einer nd derselben chemischen Gruppe angehören, so findet man, dass ihre Absorpionsstreifen die gleiche Form haben, ihre Lage im Spectrum von der Zuammensetzung des betreffenden Farbstoffes abhängt; Absorptionsspectra der 'arbstoffe verschiedener chemischer Gruppen dagegen zeigen nicht nur verchiedene Lage, sondern auch verschiedene Form der Streifen. Man findet uch, dass die Constitution und die Absorptionsspectra in einer gewissen Beiehung zu einander stehen, welche sich durch folgende Sätze ausdrücken lässt:

1. Farbstoffe, welche eine analoge Structur haben, liefern auch analoge Absorptionsspectra. (Man vergleiche die Untersuchungen über die Derivate es Triphenylmethans und des Azobenzols von Bernthsen und Hartley.)

2. Farbstoffe, welche das gleiche Chromogen und die gleiche Anzahl auxohromer Gruppen, bezw. der $C_6H_4NR_2$- oder C_6H_4OH-Gruppen haben, liefern uch gleiche Formen der Absorptionsspectra. So giebt z. B. die Lösung des Ialachitgrün und des Brillantgrün dieselbe Form des Absorptionsspectrums, veil beide das gleiche Chromogen und die gleiche Anzahl von $C_6H_4NR_2$-Gruppen haben. Ebenso verhalten sich Methylenblau und Thioninblau.

Die Form der Absorptionsspectra ist verschieden:

1. Wenn die Hauptatomgruppe, das Chromophor, verschieden ist. So aben z. B. die Azofarbstoffe mit dem Chromophor N=N eine andere Form es Absorptionsspectrums als die Triphenylmethanfarbstoffe, deren Chromophor -C—H ist (vergl. Hartley).

2 Wenn bei gleichem Chromophor die Chromogene verschiedene Anzahl er $C_6H_4NR_2$-Gruppen haben.

3. Wirkt auf die Form der Absorption bei gleichem Chromophor und leicher Anzahl der $C_6H_4NR_2$-Gruppen auch die weitere Verkettung der Benzolerne ein, also die Aenderung des Chromogens.

1) J. Formánek, Ueber die Beziehungen zwischen Constitution und Absorptionsspecrum gefärbter organischer Verbindungen. Zs. f. Farben- und Textil-Chemie **2**, Heft 7, 8, 9 903). Es sei bei dieser Gelegenheit auf ein Buch von Formánek aufmerksam gemacht, velches viel Beobachtungsmaterial enthält: Spectralanalytischer Nachweis künstlicher orgaischer Farbstoffe. Berlin bei Springer 1900. 8°. 196 pp. und 55 Tafeln.

4. Ist die Form verschieden bei gleichem Chromophor, gleicher Anzahl der $C_6H_4NR_2$-Gruppen, wenn die auxochromen Gruppen eine verschiedene Stellung zum Fundamentalelement haben.

5. Endlich ändert sich unter gewissen Umständen die Form unter sonst gleichen Verhältnissen durch den Eintritt der Alkylbenzole oder Phenylgruppen in die Amidogruppen.

Was die Lage des Absorptionsspectrums betrifft, so wird dieselbe verändert:

1. Wenn die auxochromen Gruppen ihre Stellung zum Fundamentalelement ändern.

2. Wenn die Wasserstoffatome der auxochromen Gruppen einer Verbindung durch Alkyle, Alkylbenzole oder Phenyle ersetzt werden.

3 Wenn die Wasserstoffe des Benzolkerns einer Verbindung durch Alkyle, durch salzbildende Gruppen oder durch die Nitrogruppe ersetzt werden, und wenn diese Gruppen am Benzolkern eine verschiedene Stellung zum Fundamentalelement einnehmen. Die äthylalcoholische Lösung des Paranitromalachitgrüns liefert den Absorptionsstreifen auf λ637.0, die des Metanitromalachitgrüns auf 635.7, die des Orthonitromalachitgrüns auf 633.1. In der Regel bewirkt die Nitrogruppe eine Verschiebung der Absorption nach Roth. Daher ist es auffallend, dass Methylengrün (in Wasser Hauptstreif bei 658.1), welches angeblich eine Nitrogruppe enthalten soll, im Vergleich zu Methylenblau (Hauptstreif im Wasser bei 667.4) eine Verschiebung nach Blau zeigt.

4. Wenn der Wasserstoff einer Hauptgruppe, Chromophor, welche schon mit Benzolkernen gebunden ist, durch eine Phenylgruppe, C_6H_5, ersetzt wird.

5. Wenn die Verkettung der Benzolkerne durch verschiedene Elemente bewirkt wird.

6. Auch ändert sich nur die Lage der Absorptionsstreifen, wenn man die Wasserstoffe des Benzolkerns durch die Halogene Cl, Br, J ersetzt.

7. Werden freie Farbsäuren neutralisirt, so ändert sich nur die Lage des Absorptionsspectrums.

Für die angeführten Sätze kann man eine allgemeine Regel aufstellen: Die verschiedene Form und die Beschaffenheit des Absorptionsspectrums wird durch Chromophore, Chromogene, durch die Anzahl der auxochromen Gruppen, sowie durch ihre Stellung in der Verbindung und unter gewissen Umständen durch Alkylbenzole oder Phenyl bedingt. — Die Lage der Absorptionssteifen hängt ab von der Stellung der auxochromen Gruppen zum Fundamentalelement, ferner von den Alkylen, Alkylbenzolen, Phenylen, welche in die auxochromen Gruppen treten, und von ihrer Anzahl in der Verbindung, endlich von den Alkylen, salzbildenden Gruppen, Halogenen und Nitrogruppen, welche sich am Benzolkern befinden.

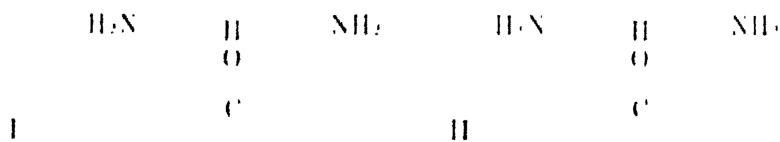
Dass jeder Absorptionsstreif durch die Wirkung der Gruppe — $C_6H_4NR_2$ in den Diamido- und Triamidoderivaten entsteht, wurde auch bewiesen.

Triamidoderivate der Rosanilinfarbstoffe, deren eine Amidogruppe sich in Meta- oder Orthostellung befindet, liefern nur einen Doppelstreifen, wie die

amidoderivate derselben. Die meta- oder orthoständige Amidogruppe macht h also nicht durch einen selbständigen Streifen geltend, sondern sie wirkt r auf die Lage des Spectrums ein, welches durch die paraständigen Amidoappen hervorgerufen wurde

191. Rosanilinfarbstoffe[1], welche von p-Diamidotriphenylmethan abgeet werden, z. B. Malachitgrün, Brillantgrün, Säuregrün, Patentblau u.s.w., verschiedenen Losungsmitteln gelöst, liefern eine Form des Absorptionsectrums, welche für die p-Diamidoderivate im Allgemeinen characteristisch . Rosanilinfarbstoffe, welche von dem p-Triamodotriphenylmethan abgeleitet erden, z. B. p-Fuchsin, Fuchsin, Neufuchsin, Methylviolett, Crystallviolett, ethylviolett u.s.w., haben neben einem stärkeren Absorptionsstreifen einen hwächeren nach Violett hin. Verdünnte wässrige Lösungen von Säureolett 6B (Geigy), Guineaviolett 4B (Actiengesellschaft Berlin), Formylviolett B (Casella) u. s. w. geben neben einem stärkeren Streifen einen schwachen ch Roth hin Aus der Form des Absorptionsspectrums einer Rosanilinfarbfflösung kann man daher erkennen, ob ein Diamido- oder ein Triamidorivat vorliegt, vorausgesetzt, dass die Amidogruppen der untersuchten Verndung in der Parastellung zu dem Methankohlenstoff stehen.

Als Grundlage der spectroscopischen Beobachtungen der Rosanilinfarbffe dient bei den Diamidoderivaten das Diamidotriphenylkarbinol, bei den iamidoderivaten das Triamidotriphenylkarbinol (Pararosanilin). Die Chlordrate dieser Verbindungen bezeichnet man als die Muttersubstanzen I ud II



NH_2

Betrachtet man nun die Unterschiede der Wellenlängen der Absorptionsreifen bei den angeführten Verbindungen und ihren Muttersubstanzen, so ndet man, dass die durch den Eintritt der Alkylgruppen stattfindende Verhiebung mit der Anzahl der Alkylgruppen proportional zunimmt. Von der Mutterbstanz I (λ 561.4) zum Dimethylderivat (λ 587.0) beträgt die Verschiebung 5.6, zum Tetramethylderivat (λ 617.0): 55.6, zum Diäthylderivat (λ 589.8): 28.4, m Tetraäthylderivat (λ 623.0): 61.6.

Nun verhält sich nahezu 25.6 : 55.6 = 28.4 : 61.6; man kann, wenn 3 der ahlen bekannt sind, die vierte berechnen. Die Verhältnisse $\frac{25.6}{55.6} = 0.4604$

1) J. Formaneck, Ueber die Beziehungen zwischen Constitution und Absorptionsectra der Rosanilinfarbstoffe. Zs. f. Farben- und Textil-Chemie, **2**, Heft 24 (1903).

und $\frac{28.4}{61.6} = 0.1610$ sind fast gleich, ihr Mittelwerth 0.16 ist eine Constante, mit deren Hülfe man die Lage des Absorptionsstreifens eines Tetramethylderivates aus einem Dimethylderivat berechnen kann.

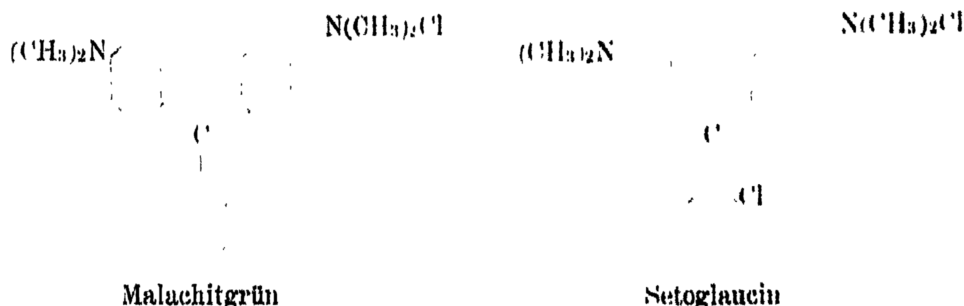
Ebenso ist $\frac{25.6}{26.1} = 0.9014$ und $\frac{55.6}{61.6} = 0.9025$, im Mittel 0.90 eine Constante, durch welche man aus der Lage des Absorptionsstreifens eines Methylderivates die des entsprechenden Aethylderivates berechnen kann.

Als Beispiele für die Anwendung dieser Gesetze seien folgende gegeben: Tetramethyldiamidotriphenylkarbinol-o-sulfosäure zeigt den Absorptionsstreif auf 623.9. Daraus soll die Lage des Streifens im Tetraäthylderivat berechnet werden. Für die Muttersubstanz haben wir 561.4, die 4 Methylgruppen verschieben also um 623.9 — 561.4 = 62.5. Multipliciren wir dies mit der Constante 0.9, so ergiebt sich 69.4. Also liegt der Streif im Tetraäthylderivat bei 561.4 + 69.4 = 630.8. Gefunden wurde er bei 631.1.

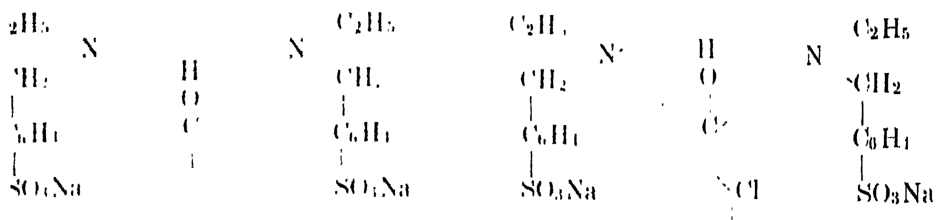
Ebenso wurde für andere Substanzen berechnet 635.2, gefunden 635.1; berechnet 617.1, gefunden 617.1.

Vergleichen wir in derselben Weise die Diamidoderivate mit den Triamidoderivaten, und zwar das Malachitgrün und Brillantgrün mit dem Crystallviolett und Aethylviolett, so finden wir, dass die Verschiebung des Hauptabsorptionsstreifens beträgt: von der Muttersubstanz I zum Malachitgrün (λ 617.0) : 55.6, zum Brillantgrün (λ 623.0) : 61.6; die Verschiebung von der Muttersubstanz II (λ 540.3) zum Krystallviolett (λ 590.5) : 50.2, zum Aethylviolett (λ 596.0) : 55.7. — Auch hier verhält sich nahezu 55.6 : 61.6 = 50.2 : 55.7. Die Quotienten $\frac{55.6}{61.6} = 0.9025$ und $\frac{50.2}{55.7} = 0.9012$, rund 0.90 sind eine Constante, welche gestattet, die Absorptionsstreifen eines Aethylderivates aus denen eines bekannten Methylderivates zu berechnen.

192. Das Setoglaucin unterscheidet sich von Malachitgrün nur durch das orthoständige Chlor, und ebenso Nachtgrün 2B von Guineagrün, wie die Formeln zeigen:



Malachitgrün Setoglaucin



Guineagrün Nachtgrün 2B

Berechnen wir die durch den Eintritt des Chlors bewirkte Verschiebung: zischen Muttersubstanz I und Malachitgrün (λ 617.0) beträgt die Verschiebung 55.6, gegen Setoglaucin (λ 630.0): 68.6, gegen Guineagrün (λ 621.0): 59.6, gegen Nachtgrün (λ 634.4): 73.0.

Das Mittel aus den Quotienten $\frac{55.6}{68.0} = 0.810$ und $\frac{59.6}{73.0} = 0.816$, also 0.813 eine Constante, durch welche man die Verschiebung bei Eintritt eines lors in die Verbindung berechnen kann.

Formanek untersucht weiter den Einfluss des Eintrittes von Benzylgruppen ($-CH_2 \cdot C_6H_5$): die Verschiebung durch sie ist geringer, als durch thylgruppen, und die Verhältnisse liegen complicirter, insofern der Chater des Spectrums geändert werden kann.

Nach den Untersuchungen von Schütze soll sich das Absorptionsspectrum ner Verbindung durch den Eintritt der kohlenstoffhaltigen Gruppen und mit wachsendem Moleculargewicht diesem proportional nach Roth verhieben; nach Formanek gilt diese Regel nur dann, wenn es sich um Eintt einer verschiedenen Anzahl gleichwerthiger Gruppen in dieselbe bestimmte rbindung handelt, z. B. wenn in ein Di- oder Triamidotriphenylkarbinol kylgruppen in verschiedener Anzahl eintreten. Treten dagegen in eine Verdung gleichzeitig verschiedene Gruppen, z. B. Benzyl- und Methylgruppen, gilt die Regel nicht. Das Guineagrün [A] hat z. B. ein viel grösseres leculargewicht (730), als das Brillantgrün (402), und doch liegt in wässriger sung der Absorptionsstreifen des ersteren bei 621.0, der des zweiten 623.0.

Formanek bespricht weiter die gegenseitige Lage der Haupt- und benstreifen verschiedener Verbindungen, deren Amidogruppen neben den kylen auch Benzylgruppen enthalten, z. B. in wässriger Lösung:

	Hauptstreifen	Nebenstreifen	Differenz
Tetramethyl-pararosanilinchlorid	584.5	514.4	70.1
Tetramethylbenzyl	584.5	527.6	56.9
Tetramethylchlbenzyl	587.0	531.2	55.8
Pentamethylbenzyl	587.0	535.7	51.3
Tetramethyläthylbenzyl- „	585.7	535.7	50.0

Durch den Eintritt der Benzyl- und Alkylgruppen in die dritte Amidoruppe tritt also keine solche Verschiebung des Hauptstreifens ein, wie man

sie nach dem Eintritt in die beiden ersten Amidogruppen hätte erwarten können; die Lage des Hauptstreifens ändert sich wenig, die des Nebenstreifens mehr, so dass sich die Entfernung der Streifen je nach der Art und Zahl der eingetretenen Gruppen verkleinert. Diese Beobachtungen ermöglichen, spectroscopisch festzustellen, ob und welche Gruppen die dritte Amidogruppe enthält. Ebenso kann man in manchen Fällen die Richtigkeit der Angaben über Constitution controlliren.

In Bezug auf die Beobachtung von Formánek, dass die Verschiebung des Hauptabsorptionsbandes weniger deutlich ist, wenn in Triphenylmethanderivate Benzylgruppen statt Methylgruppen eingeführt werden, und dass die Verschiebung nicht proportional dem Moleculargewicht der substituirenden Gruppe ist, sei bemerkt, dass der Unterschied in der Constitution von Malachitgrün und Guineagrün, oder von Setogrün und Nachtgrün 2B der ist, dass die letzteren zwei Benzolringe mehr im Molecel enthalten, als die ersteren. Ferner sei hervorgehoben, dass vielleicht bei einigen wenigen Concentrationen die Unterschiede der Absorption nicht sichtbar sein können, aber doch vorhanden sind, sich z. B. durch Intensität oder Art der Begrenzung der Streifen äussern können. Eine Betrachtung nur der Lage der Streifen ist nicht genügend, das Spectrum ist noch Function anderer Variabeln.

193. Zu den hier besprochenen Farbstoffen ist noch eine Abhandlung von Liebermann[1]) zu erwähnen. Das entmethylirte Hexaoxyrosanilin $C_{19}H_{13}(OH)_6N_3O$, ist ein blauer Farbstoff; also verändern sechs hinzugekommene Hydroxyle die rothe Farbe des Fuchsin in Blau. Das Eupitton als Hexamethoxylaurin, $C_{19}H_8(OCH_3)_6O_3$, färbt zwar die thierische Faser schlecht und nicht viel anders als das Aurin, aber der Einfluss der sechs Methoxyle, in demselben Sinne wie oben, lässt sich doch leicht nachweisen: während sich nämlich Aurin in Alkalien mit morgenrother Farbe löst, ist die Eupittonnatriumlösung rein blau.

Nimmt man die Methyle aus den Methoxylen heraus, so wird aus der fuchsinrothen Lösung des Eupittons in concentrirter Schwefelsäure eine rein blaue, und das diese Färbung hervorrufende Eupittonschwarz ist so tief gefärbt, dass es die Beizen schwarz färbt, und nur noch bei ihrem ersten Anfärben als violett erkannt werden kann. Von besonderem Einfluss scheinen bei diesen Aenderungen die Vorgänge in der Orthostellung zur farbbildenden Gruppe zu sein.

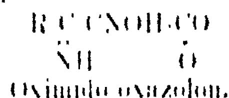
194. Farbige Stoffe, welche nicht vom Benzolring abstammen. Das bestbekannte Beispiel[2]) einer zu der aliphatischen Reihe gehörigen Substanz, welche selbst farblos ist, aber farbige Salze und farbige Lösungen liefert, ist die Violursäure, welche v. Baeyer entdeckte. Später erhielt

1) C. Liebermann, Zur Theorie der Farbentöne. Ber. chem. Ges. **34**, 1. p. 1040—1042 (1901).

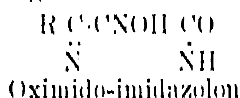
2) J. Guinchard, Ueber die farbigen Salze aus Violursäure und andern ringförmigen Oximidoketonen. Ber. chem. Ges. **32**, 2. p. 1723—1741 (1899).

Meyer Nitrolsäure, welche dunkelrothe alkalische Lösungen liefert, und ch später hat Hantzsch ein Salz dieser Säure hergestellt, welches seine rbe auch im festen Zustand behält. Es giebt aber auch noch andere örper mit der gleichen Eigenthümlichkeit, z. B. Nitrosohydantoin, Methyl- d Phenyl-oximido-oxazolon, und auch einige Oximidoketone der Imidoazolon-uppe. Hantzsch fand, dass die Aethylnitrolsäure Salze liefert, welche ders constituirt sind, als die Säure selbst.

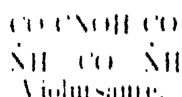
Die Bildung rother bis violetter Salze ist bedingt durch die Gegenwart r Gruppe CO·CNOH in einem Ringe, wie die folgenden Formeln zeigen:



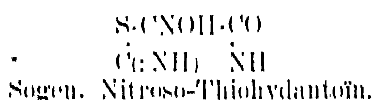
Oximido-oxazolon.



Oximido-imidazolon

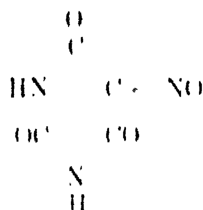


Violursäure.



Sogen. Nitroso-Thiohydantoïn.

Violursäure lässt sich so darstellen:



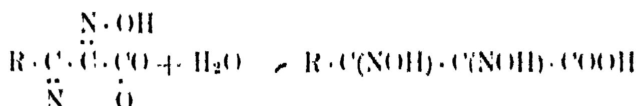
Die Oximidoketone, welche nebst der Bildung ihrer Salze genauer unter-cht worden sind, sind Violursäure, Methyl- und Phenyl-oximido-oxazolon. e zeigen folgende gemeinsame Eigenschaften: Die als Muttersubstanz zu be-chtenden Wasserstoffverbindungen sind im festen Zustand farblos oder nwach gelblich, ihre alkalischen Lösungen und ihre Ionen sind immer in-nsiv gefärbt, ihre Alkalisalze sind auch im festen Zustande roth bis röthlich olett, während ihre Salze mit schweren Metallen, z. B. mit Ag und Hg, fast nz farblos im festen Zustand sind, oder wenigstens nicht von der Farbe, lche die Alkalisalze zeigen.

Um den Grund dieses Unterschiedes zu verstehen, muss man eine Unter-chung von Hantzsch[1] heranziehen. Ein graduell verschiedenes Verhalten gen die ursprünglichen Wasserstoffverbindungen in wässriger Lösung, da ren Farbe von Violett (der Violursäure) bis schwach röthlich (Phenyl- und thyloxazolon) variirt. Dass die Bildung farbiger Lösungen auf Ionisirung h. auf der Bildung farbiger Ionen aus der nicht dissociirten farblosen asserstoffverbindung beruhe, ist von Ostwald und später von Wagner gen Magnanini verfochten worden bei Violursäure. Guinchard meint, ss dieselben Verhältnisse auch für die oben genannten Verbindungen gelten, ss also die Lösungen desto schwächer gefärbt seien, je geringer die Disso-

1) A. Hantzsch, Zur Constitutionsbestimmung von Körpern mit labilen Atomgruppen . Chem. Ges. **32** p. 575—600 (1899).

ciation ist, obgleich sie trotz vollständiger Dissociation so schwach gefärbte Lösungen liefern.

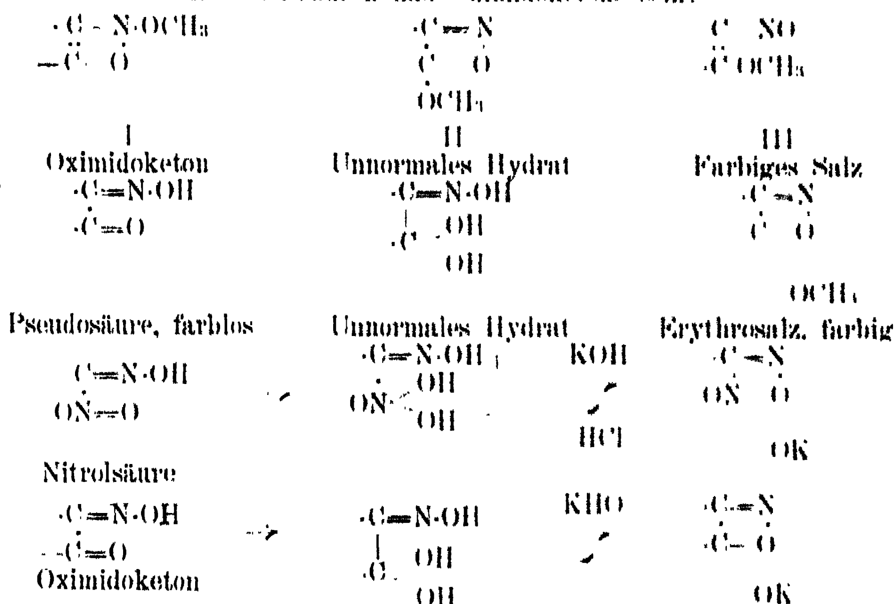
Freilich wird die Beziehung der Oximidoketone und der Oximido-oxazolone dadurch unklar, dass letztere in Wasser sehr leicht farblose, die Electricität gut leitende Lösungen geben, indem sie zu offenen Dioximidosäuren aufbrechen:



Sie liefern auch farblose oder höchstens schwach gelbliche Salze. Die Aufspaltung des Ringes geht in reiner wässriger Lösung so weit, dass das Aequivalentgewicht viel freier Säure und nur wenig unverändertem Oxazolon entspricht. Die Spaltung wird vollständig bei Gegenwart von Alkali; schon Nussberger fand, dass die gefärbten Lösungen der Salze dieser Substanzen bei Zusatz von Alkali im Ueberschuss sofort entfärbt werden. Da Ammoniak eine schwächere Base ist, wirkt es langsamer, so dass die gefärbten Salzlösungen von Oximido-oxazolon durch Ammoniak kaum verändert werden.

Diese Ueberlegungen führen zu dem Schluss, dass die Constitution der gefärbten Ionen und Salze von Violursäure und den Oximidoketonen nur durch eine Verschiebung der Atome in der gemeinsamen Gruppe CNOH · CO zu Stande kommt, und zu dem weiteren Schluss, dass die Salze der Dioximidosäuren, welche durch Oeffnen des Oxazolonringes entstehen, farblos sind.

Folgende Structurformeln sollen die gefärbten Salze darstellen; die ihnen entsprechenden Säuren, welche in freiem Zustand nicht existiren, müssen daher die isomeren Pseudosäuren und Oximidoketone sein:

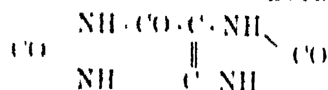


Violursäure-ionen können in Gegenwart von Wasserstoffionen existiren, ythronitrolionen nur in Gegenwart von Ionen eines Alkalimetalls.

Violursäure ist kein Farbstoff und ihr Absorptionsspectrum besteht aus em schwachen Band allgemeiner Absorption im Gelb und Grün, während h und Blau durchgelassen wird; es existirt kein deutlich definirtes Band.

195. Der einzige bekannte Farbstoff, der nicht in derselben Weise mit Benzolring verwandt ist, ist Murexid, das Ammoniumsalz von Purpurre. Es ist nahe verwandt mit Harnsäure, und diese zeigt ein Absorptionsd im Ultraviolett, bei einer Schicht von 15 mm und in einer Verdünnung 1:15000 Wasser.

Harnsäure, $C_5H_4N_4O_3$, hat nach E. Fischers Formel:



tlich Ringstructur.

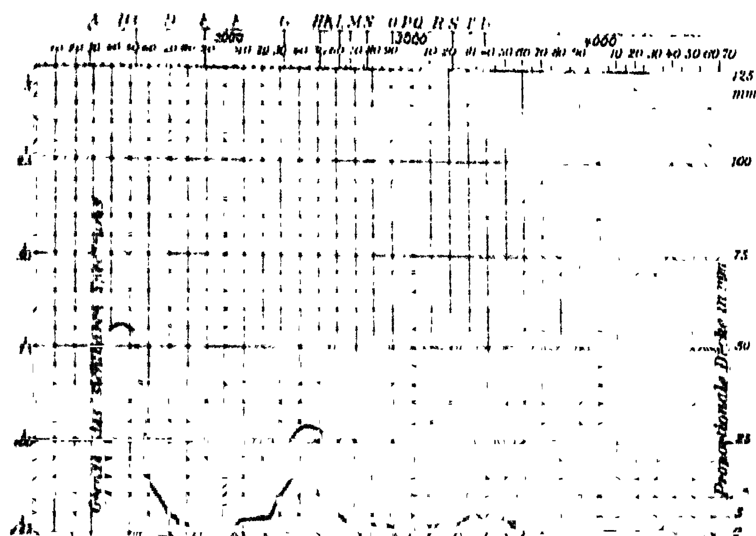
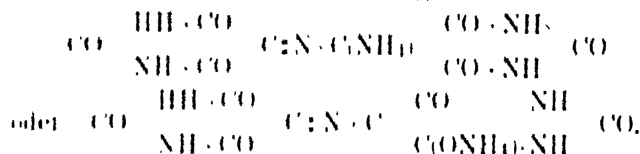


Fig. 88.

Möhlau[1] schreibt Murexid eine der folgenden Formeln zu:

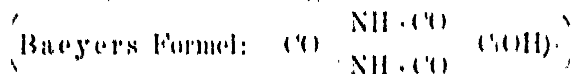


Es zeigt ein intensives Absorptionsband im Grün und Gelb, das sich h noch bis ins Roth erstreckt; das übrige Roth nebst Blau und Violett den durchgelassen. Das Band ist scharf und gut definirt. Das ultravio- und sichtbare Spectrum wurde von Hartley[2] aufgenommen. Die Ab-

1) R. Möhlau, Ber. chem. Ges. **37**. p. 2691–2694 (1904); siehe auch M. Stimmer and Stieglitz, Amer. chem. J. **31**. p. 661–679 (1904).

2) W. N. Hartley, Researches on the relation between the molecular structure of

sorption ist ähnlich der von Violursäure, aber bedeutend stärker. Vergleicht man die beiden Formeln, so findet man grosse Aehnlichkeit, beide können von Alloxan



abgeleitet werden; während die Violursäure einen Ring enthält, hat Murexid deren zwei. Die Absorption passt also zu der Structur der Substanzen und deren Beziehungen. Alloxan giebt übrigens kein Absorptionsband, weder im Sichtbaren noch im Ultraviolett. Die Farbe des Murexid rührt daher offenbar von der engen Verbindung der Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Stickstoff-Atome im Ringe her.

Die moleculare Schwingungscurve zeigt Fig. 88.

VIERTER ABSCHNITT.

Absorption im Ultraroth.

196. In diesem Abschnitt sollen die Untersuchungen über Absorption im ultrarothen Theil des Spectrums zusammengestellt werden. Wenn auch unter besonderen Umständen das Auge fähig ist, in diesen Theil ein wenig einzudringen, ebenso wie in den ultravioletten Theil, so muss man im Allgemeinen doch andere Hülfsmittel anwenden, wie in den andern Theilen dieses Werkes ausführlich besprochen ist. Ein kleines, wie es scheint sehr wichtiges Stück des Spectrums, bis zu etwa 1.2 μ hin, kann man noch mittels der chemischen Wirkung der Strahlen erforschen, weiterhin aber muss die Warmewirkung herangezogen werden.

Es gelang Abney im Jahre 1880 eine Bromsilber-collodiumemulsion herzustellen, auf welcher das Sonnenspectrum zwischen 0.78 und 1.2 μ photographirt wurde. Abney und Festing[1]) wandten dann dieselbe Methode zur Untersuchung des Einflusses der Atomgruppirung in den Molecеln organischer Substanzen an, indem sie deren ultrarothe Absorptionsspectra photographirten. Der Apparat enthielt drei Prismen von 62° aus weissem Flintglas mittlerer Dichte, welches die Strahlen bis zu 2 μ ungeschwächt durchliess. Die Collimatorlinse hatte 20 Zoll Brennweite, die Cameralinse meist die gleiche, manchmal die doppelte Brennweite. Die Camera war um einen bedeutenden Winkel gegen die Axe der Linse drehbar, da sich die Brennweite im Ultraroth schnell ändert. Als Lichtquelle diente der positive Pol einer Bogenlampe; die Flüssigkeiten befanden sich in Röhren von zwei Fuss, von 6 und 3 Zoll Länge, welche 1.5 bis 2 resp. bei den kürzeren 0.5 bis 0.75 Zoll Durchmesser besassen. Jede Substanz wurde mit verschiedenen Expositionszeiten photographirt, um möglichst zuverlässige und messbare Platten zu er-

carbon compounds and their absorption spectra. Part. VIII. A study of coloured substances and dyes. J. chem. soc. **51**. p. 154—202 (1887).

1) W. de W. Abney und E. R. Festing, On the influence of the atomic grouping in the molecules of organic bodies on their absorption in the infra-red region of the spectrum. Phil. Trans. **172**, III. p. 887—918 (1881).

alten. Die Wellenlängen wurden aus dem mit demselben Instrument aufgeommenen Sonnenspectrum ermittelt.

Dabei wurden folgende verschiedene Arten von Absorption gefunden:

1. Allgemeine Absorption;
2. Selective Absorption, und zwar:
   Linien, scharf oder unscharf;
   Banden, auf beiden Seiten scharf begrenzt, nur auf einer Seite scharf, endlich auf beiden Seiten unscharf.

Die untersuchten Substanzen waren einfach gebaute Körper, wie: Wasser, alzsäure, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Cyanwasserstoff. In Kohlenoffverbindungen wurden characteristische Gruppen von Linien oder sehr igen Banden gefunden; aber solche fehlen in Kohlenstoffverbindungen, welche ein H enthalten, und erscheinen nur theilweise in einigen Wasserstoffverndungen. Abney und Festing schlossen, dass sie vom Wasserstoff herihren, aber etwas verändert werden können. CCl_4 und CS_2 zeigen keine bsorption. Sauerstoff, z. B. im Hydroxyl, verändert die Linien, indem der wischenraum zwischen ihnen absorbirt wird. Sauerstoff in Aldehyd, oder enn er einen Theil des Kohlenstoffkernes ähnlicher Körper bildet, erzeugt änder, welche durch scharfe Linien begrenzt sind oder die Neigung zeigen, lbst Linien zu werden.

Es scheint, dass characteristische Banden vorhanden sind, welche dem adical einer Reihe von Substanzen angehören. Alkylradicale, wie Aethyl, igen eine ähnliche Reihe von Bändern; der Benzolkern giebt ein sehr aracteristisches Band.

Die meisten gemessenen Banden liegen zwischen 0.73 und 1.2 μ. Abney d Festing sagen, die Radicale, welche in eine Substanz eintreten, seien ı Spectrum durch deutliche Bänder dargestellt, von welchen einige verhiedene Lage haben, je nachdem die Radicale mit Wasserstoff, einem Halogen er mit C, O, N verbunden sind. Es scheint, dass zwischen 1 μ und 1.1 μ r jede Serie von Radicalen characteristische Bänder liegen, welche den ohlenstoffkern anzeigen, in welchem Wasserstoff durch andere Radicale ertzt werden kann. Der Schlüssel zur Zusammensetzung einer Substanz liegt ischen 0.7 und 1.0 μ. Manche Radicale erzeugen Absorption bei 0.7, mit er weiteren bei 0.9 μ, und wenn die erste sichtbar ist, kann man fast her sein, die deutlichen Kennzeichen des Radicals, von welchem sie hermmt, zu finden.

Im übrigen sei auf die nach der Scala der Wellenlängen angefertigten ichnungen hingewiesen, die in Tafel I bis III reproducirt sind.

197. Julius[1]) untersuchte die Absorption mancher Kohlenstoffverbinngen mit Bolometer, Linsen und Prisma aus Steinsalz. Er fand, dass die

1) W. H. Julius, Recherches bolométriques dans le spectre infra-rouge. Arch. Néerland. . p. 310—383 (1888); Bolometrisch onderzoek van absorptiespectra. Verhand. k. Akad. v. Wet. Amsterdam. 1, 1. p. 1—49 (1892).

Substanzen dieselben Strahlen absorbiren, welche sie bei ihrer Entstehung emittiren. So entspricht z. B. das Emissionsspectrum der in Luft brennenden Wasserstoffflamme den Absorptionsbanden des Wasserdampfes; das Absorptionsspectrum von CO_2 findet sich in Emission bei brennendem CO, Cy, Methan, CS_2; das Spectrum von Wasserdampf in vielen brennenden Kohlenwasserstoffen. Ein besonderes Band, welches weder zu CO noch zu CO_2 oder SO_2 gehörte, und sich in der Flamme von CS_2 zeigte, wurde mit Kohlenstoffoxysulfid identificirt, und dessen Bildung in der Flamme nachgewiesen. — Das Emissionsspectrum eines erhitzten Diamanten wurde mit dem Absorptionsspectrum verglichen; drei Maxima stimmten in beiden nahe überein.

Unter den auf ihr Absorptionsspectrum untersuchten organischen Körpern befanden sich: Alcohole, wie Isopentyl-, Isobutyl-, Butyl-, Propyl-, Aethyl-, Methyl-Alcohol, Kohlenwasserstoffe, Chloroform, Benzol. Alle Verbindungen, welche das Alkylradical C_nH_{2n+1} enthalten, zeigen ein sehr starkes Absorptionsband bei etwa 3.45 μ und zwei zwischen 0.8 und 0.9 μ.

198. Donath[1] hat ebenfalls viele Substanzen untersucht. Fluorescirende Körper, wie Uranin, Eosin, Fluoresceïn, Aesculin, Chlorophyll, zeigen im Ultraroth bis zu 2.7 μ keinerlei Absorption. — Ferner benutzte er ätherische Oele, wie Französisches Terpentinöl, Wachholder-, Rosmarin-, Lavendel-, Sassafras-Oel. Bis zur Wellenlänge 2.7 μ zeigen alle zwei Maxima der Absorption, welche, verbunden durch einen Streifen geringerer Absorption, immer die gleiche Lage haben. Der Gehalt an Sauerstoff bringt keine bemerkbare Aenderung hervor. — Von fetten Oelen wurde das Olivenöl untersucht; ferner Petroleum. — Donath zieht den Schluss, es handle sich bei der Absorption um intermoleculare Schwingungen, nicht um intramoleculare.

199. Im Jahre 1900 prüfte Puccianti[2] zahlreiche Flüssigkeiten auf ihre Absorption im Ultraroth mittelst Radiometer und Quarzprisma. Er nimmt Wasser, Allylalcohol, Alkylderivate, wie Jodide, Alcohole, Aether, Benzol und Benzolderivate. Die Schichtdicke betrug 1.4 mm oder weniger, die Resultate werden in Curven dargestellt, deren Abscissen die Ablenkungswinkel und Wellenlängen, deren Ordinaten die absorbirten Strahlen in Procenten angeben. Wasser zeigt schwache Absorption, CCl_4 und CS_2 gar keine, in Uebereinstimmung mit Abney und Festing. 13 untersuchte Verbindungen von H und C zeigten sämmtlich ein Absorptionsband bei 1.71 μ; dasselbe kann nicht einer allen gemeinsamen Lagerung der Atome zugeschrieben werden, sondern man muss annehmen, dass es einfach von der Verbindung zwischen H und C herrühre. Es soll dasselbe Band sein, welches Donath bei den Kohlenwasserstoffen fand. Auch sonst finden sich manche Gesetzmässigkeiten: Benzol, Benzolderivate und Pyridin haben zwei Bänder bei 2.18 und 2.49 gemeinsam;

1) B. Donath, Bolometrische Untersuchungen über Absorptionsspectra fluorescirender Substanzen und ätherischer Oele. Wiedem. Ann. **58**. p. 619—661 (1896).

2) L. Puccianti, Spettri di assorbimento di liquidi nell'ultrarosso. Nuovo Cim. (4) **11**. p. 241—278 (1900); Siehe auch Physik. Zs. **1**. p. 49—51 (1899), ibid. p. 494—497 (1900).

ie Alcohole haben ein Absorptionsmaximum bei 2.1 μ. Die drei Xylole haben ahe identische Spectra; bei ihnen kommt ein Band 2.30 vor, das auch im 'oluol, Aethylbenzol, Aethyljodür, Aether u. s. w. an fast derselben Stelle zu ehen ist.

Der Hauptunterschied zwischen den Beobachtungen von Abney und 'esting einerseits, Julius, Donath und Puccianti andererseits, liegt in er viel grösseren Dispersion, welche erstere benutzten und in grösserer Schicht- icke. Die Resultate stimmen im Allgemeinen überein, nämlich 1. dass ein and die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffverbindungen anzeigt, 2. dass änder das Vorhandensein von Alkylradicalen zeigen und 3. dass für die mole- ulare Structur von Benzol und seinen Homologen und Pyridin ein besonderes and characteristisch ist.

Pucciantis Schlüsse lauten folgendermaassen: 1. Die benzolartigen ohlenwasserstoffe und Pyridin zeigen ein gemeinsames Band, welches wahr- heinlich von der hexagonalen Structur[1] ihres Molecels herrührt. 2. Die pectra von drei Alcoholen sind gleich, namentlich in Bezug auf das Absorp- onsmaximum bei 2.1 μ. 3. Beim Uebergang von einem Aether zu dem ent- prechenden Alcohol zeigt sich eine Verstärkung des Bandes und eine kleine erschiebung. Die Hydroxylgruppe beeinflusst das Spectrum nicht in anderer rt, als ein Kohlenwasserstoff. 4. Die isomeren Xylole haben Spectra, die ehr ähnlich aber nicht ganz gleich sind. 5. Ein Absorptionsband, welches n Alkylradicalen C_2H_5 oder CH_3 gemeinsam ist, zeigt sich in allen Alco- olen, Aether, Toluol, Xylolen, Aethylbenzol.

200. Aus neuerer Zeit liegen noch einige Untersuchungen im Ultraroth or, deren Resultate kurz angegeben seien: M. Iklé[2] misst mit einem Spiegel- ectrometer, dessen Prisma aus Fluorit besteht, und mit Thermosäule. Die lüssigkeiten werden zwischen Fluoritplatten in Schichten von 10, 2.17, 1 mm icke verwandt. Er vergleicht: 1. Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlor- ohlenstoff. 2. Methyljodid, Methylenjodid. 3 Aethylalcohol, Aethylbromid. Aethylalcohol, Aethyljodid. 5. Aethyläther, Isobutylalcohol, Aethylenchlorid, ethylidenchlorid. 6. Bromoform, Schwefelkohlenstoff. Bei allen Stoffen werden ahlreiche Absorptionsbanden gefunden, allein ein gesetzmässiger Einfluss der onstitution ergiebt sich nicht. Alle Körper zeigen ein Band bei etwa 3.41 μ, elches unter Umständen bis zu 3.21 μ verschoben ist. Julius hatte dies and dem Radical C_nH_{2n+1} zugeschrieben; das bezweifelt Iklé, da er das Band uch in CS_2 findet; er will es vielmehr auf den Kohlenstoff selbst beziehen. uch sonst sind einzelne Streifen in mehreren Spectren vorhanden, z. B. bei n Jodiden ein Streif 5.6 μ. Allein die Zahl der untersuchten Körper ist

1) Mit diesem Ausdruck will Puccianti wohl die durch ein Sechseck dargestellte ructur, wie sie sich z. B bei Benzol findet, bezeichnen.

2) M. Iklé, Ueber das ultrarothe Absorptionsspectrum einiger organischer Flüssigkeiten issert. Berlin 1903. Bei Lütcke & Wulff, Hamburg.

viel zu klein, als dass man daraus Schlüsse ziehen könnte. Isomere Flüssigkeiten lassen keinerlei Gesetzmässigkeiten erkennen.

Sehr viel eingehender ist eine Untersuchung von Coblentz[1]), welcher zwischen den Grenzen 1 μ und 15 μ mit einem Radiometer und Steinsalzprisma misst. Er findet, dass gerade bei diesen langen Wellenlängen, etwa von 6 μ an, die Spectra organischer Körper sehr characteristisch werden. Die vorliegende Veröffentlichung ist nur eine vorläufige, das reichhaltige Beobachtungsmaterial ist weder vollständig veröffentlicht noch durchgearbeitet: Coblentz giebt hier nur einige Bemerkungen. Ueber den Einfluss der Structur bei Isomeren sagt er, dass häufig für kürzere Wellen gar kein Unterschied sichtbar sei, solcher vielmehr erst bei längeren Wellen auftrete. Gesetzmässigkeiten werden nicht angeführt. Das Moleculargewicht scheint in manchen Fällen von Einfluss, indem die Banden mit seiner Zunahme nach grösseren Wellen rücken; aber es kommt auch das entgegengesetzte Verhalten vor, oder auch gar keine Verschiebung. Dann bespricht Coblentz die Wirkung einzelner Atomgruppen, und zwar OH, CH_2. Obgleich zahlreiche Stoffe, die OH enthalten, ein Band zwischen 2.9 und 3.0 μ besitzen, bezweifelt Coblentz doch, dass dasselbe von OH herstamme. Dagegen meint er, der Gruppe CH_2 entspreche ein Band 3.43 μ. Puccianti fand ein Band 1.71 in allen Verbindungen, welche C direct mit H verbunden enthalten. Das bestätigt Coblentz bei 17 weiteren Stoffen.

Die Arbeit von Coblentz giebt noch zahlreiche Notizen; allein es scheint verfrüht, dieselben hier zu bringen, man wird ihm Zeit geben müssen, sein Beobachtungsmaterial mehr durchzuarbeiten.

Noch eine Arbeit wäre zu erwähnen von Ransohoff[2]); sie war mir nicht zugänglich, so dass ich über ihren Inhalt nichts sagen kann.

201. Der unter dem Namen Cyanin bekannte Farbstoff, welcher von Chinolin und Lepidin (Methylchinolin) abgeleitet wird, kann nach der Meinung von Nietzki eine Structur haben, welche den Triphenylmethanfarbstoffen, z. B. Fuchsin ähnelt. Daher hat Coblentz[3]) diese beiden Stoffe in festem Zustand im Sichtbaren und Ultrarothen verglichen. Fuchsin hat drei Bänder, deren Maxima mit denen von Cyanin coïncidiren, aber im Ganzen ist die Absorption des Fuchsin sehr viel stärker. Beide haben ein Band von 4500 A. bis 6500; bei 0.7 μ beginnt eine Cyaninschicht Licht durchzulassen, bis bei 2.3 μ 60% durchgelassen werden; bei 5.5 μ beginnt ein starkes Doppelband, welches sich bis 9.5 μ erstreckt. Cyanin enthält zwar Jod, aber nach den Resultaten von Abney und Festing ist es unwahrscheinlich, dass dies Element irgend einen

1) W. W. Coblentz, Preliminary communication on the infra-red absorption spectra of organic compounds. Astrophys. J. **20**. p. 207—223 (1904).

2) M. Ransohoff, Ueber die Vertheilung des Absorptionsvermögens einiger einfacherer Kohlenstoffverbindungen im ultrarothen Gebiete des Spectrums. Dissert. Berlin 1896.

3) W. W. Coblentz, Note on selective absorption of fuchsine and cyanine. Physic. Rev. **16**. p. 119—122 (1903).

influss auf die Absorption ausübt. Die Absorptionscurve von Cyanin zeigt so, dass seine Constitution in naher Beziehung zu der von Fuchsin stehen muss.

202. Der Zusammenhang zwischen chemischer Constitution und Absorp- on von Aetherwellen, mögen sie sichtbar oder unsichtbar sein, kann nur nach ntangreichen systematischen Untersuchungen der Elemente und ihrer Ver- ndungen aufgeklärt werden. So wie es Verbindungen giebt, die im Ultra- olett starke und scharfe Bänder erzeugen, so giebt es andere mit ultrarothen ändern. Absorptionsbänder können ebenso gut von Ultraroth ins Sichtbare ücken, wie aus dem Sichtbaren ins Ultraviolett oder umgekehrt. Die Ab- rption wird bedingt durch die Art und Zahl der Schwingungen des Molecels d seiner Componenten. Zsigmondy[1] hat darüber Ansichten geäussert, die er angeführt seien.

„Ich möchte zur Bekräftigung des Gesagten darauf aufmerksam machen, ss man beim Studium der organischen Farbstoffe erkannt hat, dass die Ele- ente, aus denen eine Verbindung besteht, nur in geringem Maasse dafür be- immend sind, ob die Verbindung Lichtstrahlen absorbirt oder nicht, in viel heren Maasse dagegen die Art der Atomverkettung; denn wir kennen intensiv farbte Körper, die sich in ihrer procentischen Zusammensetzung wenig oder r nicht von anderen gänzlich ungefärbten unterscheiden." „Dass das Studium s Zusammenhanges zwischen der Constitution der Körper und ihrer Absorp- on von Aetherwellen von Interesse für die Chemie der Farbstoffe ist, dafür rechen die Arbeiten, welche bisher darüber veröffentlicht wurden. Freilich t man dabei über das erste Anfangsstadium nicht hinausgekommen. Man at sich damit begnügt, die Verschiebung der im sichtbaren Theil des Spectrums uftretenden Absorptionsbanden durch den Eintritt neuer Atomgruppen in den arbstoff festzustellen."

„Trotz der beschränkten Anzahl von Beobachtungen, die sich auf ein eschränktes Gebiet beziehen, und der mehr qualitativen Art der Untersuchung t man dabei schon zu recht interessanten Aufschlüssen über den Zusammen- ang zwischen Constitution und Färbung gekommen; wie viel mehr würde an aber über das Wesen der Farbstoffe, über die Wirkung der chromophoren nd auxochromen Gruppen erfahren, wenn man mit Hülfe des Bolometers und er Photographie die Bilder des Verlaufs des ganzen Absorptionsspectrums, it ersterem sogar die Stärke der Absorption quantitativ richtig feststellen ürde."

„Immerhin glaube ich, dass die hochmolecularen Farbstoffe keine günstigen usgangsmaterialien für eine derartige Untersuchung abgeben würden, weil ie Erscheinungen an ihnen leicht durch andere Einflüsse verdeckt werden önnen. Um die Gesetzmässigkeiten, welche durch den Eintritt gewisser Atom- omplexe in organischen Verbindungen sich vermuthlich ergeben werden, kennen

1) R. Zsigmondy, Ueber die Absorption der strahlenden Wärme durch Flüssigkeiten. Viedem. Ann. 57. p. 639–645 (1896).

zu lernen, wird man von den einfachen Kohlenwasserstoffen und deren Substitutionsproducten ausgehen müssen. Es ist sehr leicht möglich, dass dabei Absorptionsspectren gefunden werden mit Eigenthümlichkeiten, deren Auftreten für gewisse Atomcomplexe characteristisch sind, und mit deren Hülfe man späterhin über Constitution unerforschter Körper Aufschluss wird erlangen können."

FÜNFTER ABSCHNITT.

Zusammenfassung und Schlüsse.

203. Die Absorption von Aetherwellen durch einen Körper ist die Folge synchroner Schwingungen des Aethers und des Molecels und seiner Theile, mögen sie Atome, Atomgruppen oder Atomcomplexe heissen. Dabei sind natürlich die Erscheinungen ganz dieselben, ob es sich um Absorption sichtbarer oder unsichtbarer Strahlen handelt. Aber die Farbigkeit eines Körpers ist die Folge der theilweisen Absorption der Strahlen des weissen Lichtes, deren Schwingungszahlen zwischen 1390 und 2510 liegen.

Elemente, welche Dank der Art und Zahl ihrer Schwingungen optisch farbiges Licht durchlassen, sind Sauerstoff und Schwefel und die Gruppe der Halogene. Wasserstoff zeigt keine Farbe, in welchem Aggregatzustand oder Schichtdicke er auch genommen werden mag; das müssen wir dem Umstand zuschreiben, dass die Schwingungsenergie seines Molecels grösser ist, als bei irgend einem andern Element.

Eine Folge davon ist, dass, wenn er sich mit anderen Elementen verbindet, er seine Schwingungsenergie der Verbindung mittheilt, so dass das entstehende Molecel farblos ist, auch wenn es aus einem dunkel gefärbten Element gebildet ist. Daher zeigen organische Substanzen desto weniger Absorption, je mehr Wasserstoff sie enthalten, oder bei Kohlenwasserstoffen, je mehr die Verbindung gesättigt ist.

Für vollkommene Gase ist nach der kinetischen Gastheorie bei gleicher Temperatur die Geschwindigkeit umgekehrt proportional der Wurzel aus dem Atomgewicht, oder die Quadrate der Geschwindigkeiten gasförmiger Moleceln sind umgekehrt proportional den Moleculargewichten.

Wir wissen weiter, dass die Absorption eines Körpers, wie Benzol, dieselbe bleibt im Zustand eines Gases oder einer Lösung, da die Absorption die Folge der molecularen und intramolecularen Schwingungen ist. Je grösser das Atomgewicht eines Elementes aus einer Gruppe des natürlichen Systems ist, desto stärkere Absorption bedingt im Allgemeinen sein Eintritt in ein Molecel. So vermehrt S an Stelle von O gesetzt, die Intensität und Ausdehnung der Absorption; z. B. absorbirt Thiophen mehr als Furfuran, Bromoform mehr als Chloroform, Jodoform mehr als Bromoform.

Je grösser die Condensation (Polymerisation) eines einzelnen Elementes in seinem Molecel ist, desto intensiver ist die Absorption. Z. B. ist Sauerstoff, O_2, sapphirblau, condensirt zu Ozon oder O_3 wird er indigoblau und nähert sich in dünnen flüssigen Schichten dem Schwarz. Die Absorption ist



eht nur stärker, sondern erstreckt sich über ein weiteres Gebiet; ausser den anden im Sichtbaren, welche Chappuis studirt hat, tritt ein mächtiges eites Absorptionsband im Ultraviolett auf, welches sich auch an unsichtren Spuren der Substanz deutlich nachweisen lässt.

Die chemischen Eigenschaften sind nicht mehr einfach die des Saueroffs, sondern sind durch stark vermehrte chemische Activität ausgezeichnet, nd bei seiner Bildung wird äussere Energie in die Molecеln übertragen.

Jod als Dampf zeigt je nach der Dicke der Schicht rosa, violette oder inkelblaue Farbe. Es hat sich nachweisen lassen, dass es fest mehr aborbirt, als die gleiche Menge dampfförmig oder in CS_2 gelöst.

Kohlenstoff in crystallinischer reinster Form als Diamant absorbirt nichts ı Sichtbaren, wohl aber im Ultraroth; ob im Ultraviolett Absorption vorinden ist, ist nicht bekannt. Amorphe Kohle und ebenso Graphit absorbiren ı Sichtbaren Alles ausser den reflectirten Strahlen: Kohle in diesen Formen t daher farblos, wenn auch in anderem Sinne, als es von Wasserstoff geıgt wurde.

204. Dass die Schwingungsenergie des Wasserstoffs einen grossen Einıss ausübt bei allen Verbindungen, in welche es eintritt, zeigt das Studium r Absorptionsspectra. Die ungeheure Mehrzahl der Kohlenwasserstoffe und rer Derivate, in welchen OH, COH, COOH, SO_3H, NH_2, NH-OH, Cl, Br, J ır ein Wasserstoffatom substituirt sind, sind farblos. Wenn in Molecеln Cl_2 r_2, J_2 ein Wasserstoffatom für ein Halogenatom eingesetzt wird, so tritt eine efgehende Aenderung der optischen Eigenschaften des Molecels auf. Die Abrptionsspectra zeigen deutlich, dass die Schwingungszahlen der Molecеln Cl, HBr und HJ sehr viel grösser sind, als die von Cl_2, Br_2, J_2, so dass ır eine schwache Absorption im Ultraviolett vorhanden ist, auch wenn die äuren in Lösung condensirt werden, und man dicke Schichten beobachtet.

Wenn sich das farbige Molecel O_2 mit Wasserstoff verbindet zu Wasser, ı ist die Absorption im Ultraviolett continuirlich, aber so schwach, dass sie lbst in dicken Schichten kaum nachweisbar ist; im Orange und Gelb findet bsorption statt, welche dem Wasser seine schöne blaue Farbe verleiht. Daslbe Spectrum zeigt der Wasserdampf. Wenn das Wassermolecel sehr wenig ı Ultraviolett absorbirt und im Sichtbaren die Absorption sich auf ein leines Gebiet beschränkt, so ist im Ultraroth eine gewaltige Absorption vorınden. Der O_2 hat also die Schwingungen des H gedämpft, wie andererseits r H die Schwingungen des O_2 beschleunigt hat.

C mit H verbunden absorbirt im Ultraviolett und im Sichtbaren pracsch gar nichts, wenn die Verbindungen gesättigt und nicht von zu hohem oleculargewicht sind. Wenn bei den Paraffinen Absorption beginnt, so wird e zuerst im Ultraviolett bemerkbar, und sie wächst mit der Anzahl der Ctome oder der CH_2-Gruppen im Molecel. Bei jedem Paraffin bewirkt die ıbstitution von OH oder von COOH für H eine ausgedehntere Absorption. ıd zwar wirkt die Carboxylgruppe mehr als die Hydroxylgruppe.

Die Absorption nimmt allmählich zu, wenn 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 OH für die entsprechenden H eingeführt werden, aber die Art der Absorption bleibt unverändert, auch ist es in dieser Beziehung gleichgültig, wenn die Substituenten theils Hydroxyl, theils Carboxyl sind. Das hat sich bei der Untersuchung der polyhydren Alcohole und der Zucker[1] ergeben, und das liess sich auch erwarten, wenn die Aenderung durch eine Dämpfung der Molecularschwingungen bedingt ist.

Das elementare Stickstoffmolecel ist nicht genügend untersucht worden, aber es scheint in keinem Aggregatzustand und in keiner Region des Spectrums einen wesentlichen Einfluss zu üben. Wir wissen dagegen, dass es in Verbindungen die kurzen Wellenlängen absorbirt. So absorbirt Ammoniak im Ultraviolett stärker als Wasser, aber die Wirkung beschränkt sich auf die kürzeren Wellen. Eine ähnliche, wenn auch vermehrte Wirkung bringt Hydroxylamin NH_2-OH hervor. Die Gruppen NH_2 und NH-OH in Aminen, Amiden und Oximen verstärken die allgemeine Absorption, und wenn Bänder vorhanden sind, nimmt ihre Breite und Intensität zu. Die starke Wirkung der sauerstoffreichen Gruppen N_2O_4 und NO_2 ist bekannt; ein breites Absorptionsband zeigt sich im Ultraviolett bei Untersuchung auch nur kleiner Mengen von NO_2 oder N_2O_3, die Luft beigemischt sind, und auch im Sichtbaren ist die Absorption dieser Gase intensiv; sie besteht aus einer grossen Zahl enger Absorptionsbanden.

Die Verbindung NO_2-OH oder Salpetersäure, bei welcher NO_2 an Stelle eines H des Wassers getreten ist, hat verglichen mit Wasser starke Absorption. Diese hat noch besonderen Character, indem sie stark und continuirlich in concentrirten Lösungen, selectiv in verdünnten ist. Aus der Untersuchung von Ammoniak und seinen Alkylderivaten ebenso aus der von Salpetersäure ergiebt sich, dass ein N-Atom die Schwingungen der H-Atome dämpft.

Es ist bewiesen worden, dass die einfache Verbindung von Kohlenstoff mit N oder H keine starke Absorption im Ultraviolett oder im Sichtbaren bedingt, und die vorhandene Absorption ist allgemein und continuirlich.

205. Aus den vorhergehenden Angaben ist klar, dass die Einführung eines O- oder S-Atoms für zwei H-Atome in eine organische Verbindung vermehrte Absorption bedingen muss, und das hat sich auch experimentell bestätigt. Durch die doppelte Bindung der Atome ist eine grössere Condensation eingetreten; auch das Umgekehrte erweist sich als richtig, wie die Einführung von Wasserstoff in Chinon, Azobenzol, Benzol zeigt, oder die Entstehung farbloser oder Leukoverbindungen aus Farbstoffen. Einen ähnlichen aber weniger ausgesprochenen Einfluss hat die Substitution einer Imidogruppe = NH, für zwei Wasserstoffatome.

Wenn Kohlenstoffverbindungen im Molecel condensirt (polymerisirt) werden, so ist damit eine erhebliche Steigerung der Absorption verbunden,

1) W. N. Hartley, Spectroscopic notes on the carbohydrates and albumenoids from grain. J. chem. soc. 51. p. 58—61 (1887).

. B. wenn aus Isopren C_5H_8 oder $C_{10}H_{16}$ oder $C_{15}H_{24}$ wird. Namentlich gilt as. wenn die Kohlenstoffatome einen geschlossenen Ring bilden; die Absorpion ist zwar continuirlich, aber sehr viel intensiver. Keine einzige Art der 'ondensation, bei welcher nur zwei Paare von Kohlenstoffen doppelt gebunden ind, zeigt die selective Absorption, welche für Benzol so characteristisch ist. n Benzol besitzen wir ein Molecel von bemerkenswerthen Absorptionseigen·haften, sowohl im Ultraviolett, wie im Ultraroth; es zeigt besondere Schwinungsart und besondere chemische Eigenschaften. Dieselben besitzt keine ndere Substanz, welche nur C_6H_6 enthält. Trotz seiner einfachen Zusammen·tzung ist Benzol ein ausgezeichnetes chemisches Individuum mit specifischen hemischen Fahigkeiten. Entsprechend der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs nterliegt allein dies Element in der Verbindung der Condensation wie z. B. ei der Polymerisation von Acetylen zu Benzol: $3\,C_2H_2 = C_6H_6$. Die Dichte er Structur des Kohlenstoffringes, die sich in den doppelten oder dreifachen Bindungen äussert, oder die Art der Verbindungen der C im Ringe, bedingen ie optischen Eigenschaften, die specifische Refraction, die moleculare Disperion und die Absorption.

Farbe im gewöhnlichen Sinne des Wortes, ist besonders deutlich, wenn ie Absorption 1. selectiv, 2. intensiv ist und sich 3. über ein grosses Stück es Spectrums erstreckt.

Jedes Benzolderivat, welches nicht eine additive Verbindung ist, lässt ich in eine farbige Substanz umwandeln, wenn man es chemischen Reaconen unterwirft, welche ein oder mehr Absorptionsbänder in das sichtbare lebiet verschieben Die Farbe dieser Verbindungen rührt daher von der beonderen Schwingungsart des Benzolringes her. Aber die Schwingungen eines ewöhnlichen Benzolmolecels äussern sich nicht innerhalb der sichtbaren trahlung: um sie dahin zu verlegen, müssen wir einen der zwei folgenden hemischen Processe anwenden: An Stelle eines oder mehrerer H-Atome des Ringes werden farbengebende Gruppen, wie NO, OH, NH_2 substituirt, welche ie Schwingungen des Benzols zu dämpfen vermögen: oder die Kohlenstofftome werden noch weiter condensirt, indem man zwei oder mehr Benzolringe ereinigt, oder auch Atomcomplexe statt H in den Ringen einführt.

Die Wirkung der Condensation oder Kohlenstoffbindung lässt sich bei 'riphenylmethan und seiner Curve (p. 251) erkennen. Die Condensation der rei Benzolringe durch die Methanreste bewirkt eine bedeutende Steigerung er Intensität und Abnahme der Schwingungszahlen, so dass sie grade an der irenze des Sichtbaren liegen; ausserdem werden die 6 Bänder, welche für Benzol in dünner Schicht characteristisch sind, zu einem breiten Bande an er Grenze des Ultraviolett verschmolzen.

Einen einfacheren Fall bildet die Vereinigung nur zweier Benzolringe urch zwei Stickstoffe, wie bei Azobenzol, wo die Gruppe — N = N — die urbengebende Gruppe oder den Chromophor bildet.

206. Eine Vergleichung der Curven von Benzol, Triphenylmethan und

Rosanilinhydrochlorid berechtigt zur Voraussage, dass es möglich sein muss, Farbstoffe von der Structur des Triphenylmethans zu bilden. Die molecularen Schwingungscurven von Pyridin und Dimethylpyrazin zeigen deutlich, dass man einen Farbstoff mit schwach basischen Eigenschaften herstellen kann, wenn man in Triphenylmethan für jeden Benzolring ein Pyridin substituirt; wenn sich in den Pyridinen der Methankohlenstoff in der Parastellung zum Stickstoff befindet, wird die Farbe intensiver sein, als bei anderer Lagerung. Die Substitution eines 3 : 5-Dimethylpyrazin für jedes Benzol würde die Farbe noch mehr vertiefen, aber es ist zweifelhaft, ob der Körper ein Farbstoff sein würde, falls nicht noch eine salzbildende Gruppe eingeführt wird.

Die Ueberlegungen, auf welchen diese Vorhersagen beruhen, gründen sich auf folgende sichere Thatsachen: Die Substitution von N für C im Benzolkern zerstört oder ändert die Fähigkeit der selectiven Absorption nicht, sondern erhöht noch die Intensität. Wenn die Condensation von C und N in einer benzolartigen Verbindung oder einer tertiären Base verändert wird durch Addition von je einem H zu jedem C und N, so ist die Fähigkeit selectiver Absorption zerstört. Wenn die Condensation der C-Atome in Chinolin durch Vereinigung mit 4 H-Atomen verändert wird, so ist die selective Absorption geschwächt, aber nicht vernichtet. Die Einführung von Stickstoff statt Kohlenstoff in den Ring (-= N — für -= $\underset{H}{C}$ —) entfernt wirklich ein Wasserstoffatom und damit auch dessen Wirkung auf die Schwingungen des Ringes, so dass die Intensität sehr verstärkt wird. Das erkennt man z. B. bei Vergleich der Spectra von Methylbenzol (Toluol) und Methylpyridin (Picolin); man findet eine auffallende Aehnlichkeit beider Spectra, aber das schmale Band, welches mehr nach Violett zu liegt, dicht neben dem breiten Bande, und welches characteristisch für die Homologen von Benzol ist, fehlt bei Picolin. Chinolin in Alcohol, Concentration 1 : 10000 zeigt ein schmales Band jenseits 3076 Å, bei 1 : 15000 zwei schmale und ein breites Band, aber die Absorption verschwindet erst bei einer Verdünnung 1 : 50000. Chinolin besitzt also eine Intensität der Absorption, welche über die von Naphtalin hinausgeht. Daher kann durch Azotirung von Chinolin eine neue Reihe von Farbstoffen gewonnen werden.

In Betreff der Wichtigkeit der Parastellung in dem Pyridin- und Pyrazinring in Bezug auf den Chromophor bei Triphenylmethan oder den Stickstoff bei Pyridin und Pyrazin, sei noch einmal hervorgehoben, dass stets die Parasubstitution die grösste Fläche der molecularen Schwingungscurve liefert. Daher würde die Substitution solcher Körper für Benzol die Absorption möglichst stark machen.

Diese Speculationen beziehen sich nur auf zwei Classen von Körpern, die vom Triphenylmethan und vom Azobenzol abgeleiteten; aber ähnliche Thatsachen und Ueberlegungen liessen sich auch für andere Chromogene anführen.

KAPITEL IV.

ABSORPTION AUSGEWÄHLTER STOFFE.

207. Das nächste, fünfte Kapitel soll eine Zusammenstellung von Allem ingen, was bisher über Absorptionsspectra an Beobachtungsmaterial vorliegt. h werde mich dort möglichst kurz zu fassen haben, um nicht die Besprechung r Absorption des Lichtes über alle Grenzen wachsen zu lassen. Aber es ebt eine Reihe von Körpern, die grösseres Interesse beanspruchen und daher ne ausführlichere Behandlung verdienen, und solche Körper sollen in diesem apitel besprochen werden. Dabei ist natürlich die Auswahl ganz willkürlich. h habe hier theils solche Körper genommen, welche von practischer Wichtigit sind, z. B. für optische Instrumente, theils Körper, welche besonders chaeteristische Absorption zeigen; wenn ich auch die Spectra der seltenen Erden er behandle, die eigentlich in den Band gehören, welcher die spectralen enntnisse für alle einzelnen Elemente bringen soll, so ist das Motiv dafür, ss es sich zweckmässiger zeigt, die Spectra gemeinsam zu behandeln, als les für sich.

Es sollen also in diesem Kapitel zuerst die absorbirenden Eigenschaften r chemischen Elemente in verschiedenem Aggregatzustand und in Lösung sprochen werden, dann die Spectra einzelner ausgewählter Gase und Dämpfe ster und flüssiger Körper; es schliessen sich die Salze einiger Metalle mit sonders characteristischer Absorption an.

A. Die Absorption der Elemente.

208. In diesem Abschnitt soll zusammengestellt werden, was über die bsorption der chemischen Elemente im festen, flüssigen, dampfförmigen Zuund, eventuell auch in Lösung, bekannt ist. Da in einzelnen Abhandlungen rschiedene Elemente behandelt sind, will ich, um sie nicht immer von Neuem tiren zu müssen, diese mit Nummern versehen vorausschicken und sie dann ir mit ihrer Nummer anführen.

[1] P. Drude, Bestimmung der optischen Konstanten der Metalle. Wiedem. Ann. **39**. 481—554 (1890).

[2] W. L. Dudley, The colours and absorption-spectra of thin metallic films and of randescent vapours of the metals, with some observations on electrical volatility. Amer. em. J. **14**. p. 185—190 (1892); Chem. News. **66**. p. 163—165 (1892).

[3] M. Faraday, Experimental relations of gold (and other metals) to light. Phil. ans. 1857. I. p. 145—181. Auch Phil. Mag. (4) **14**. p. 401—417, 512—589 (1857).

[4] E. Hagen und H. Rubens, Die Absorption ultravioletter, sichtbarer und ultrather Strahlen in dünnen Metallschichten. Drudes Ann. **8**. p. 432—454 (1902), auch Verh. ysik. Ges. **4**. p. 55—63 (1902).

[5] H. Knoblauch, Ueber den Einfluss, welchen Metalle auf die strahlende Wärme ausüben. Pogg. Ann. **101**. p. 161—213 (1857).

[6] F. P. Le Roux, Recherches sur les indices de réfraction de quelques métalloides et métaux à l'état de vapeur. C. R. **51**. p. 171—172 (1860).

[7] G. D. Liveing and J. Dewar, Notes on the absorption of ultra-violet rays by various substances. Proc. Roy. Soc. **35**. p. 71—74 (1883).

[8] J. N. Lockyer, On the evidence of variation in molecular structure. Proc. Roy. Soc. **22** p. 372—374 (1874).

[9] J. N. Lockyer, On the molecular structure of vapours in connection with their densities. Proc. Roy. Soc. **22**. p. 374—378 (1874); Phil. Mag. (4) **49**. p. 320—326 (1875).

[10] J. N. Lockyer and W. Chandler Roberts, On the absorption-spectra of metals volatilized by the oxyhydrogen flame. Proc. Soy. Soc. **23**. p. 344—349 (1875).

[11] R. S. Minor, Dispersion einiger Metalle, besonders für ultraviolette Strahlung Drude's Ann. **10**. p. 581—622 (1903).

[12] G. S. Newth, Note on the colours of the alkali metals. Nat. **47**. p. 55 (1892).

[13] W. Rathenau, Die Absorption des Lichts in Metallen Inaug.-Dissert. Berlin 1889, bei S. Hermann.

[14] G. B. Rizzo, Intorno all' assorbimento della luce nel platino a diverse temperature. Atti acc. Torino **28**. p. 823—836 (1893).

[15] H. E. Roscoe and A. Schuster, Note on the absorption spectra of potassium and sodium at low temperatures. Proc. Roy. Soc. **22**. p. 362—364 (1874).

[16] W. Wien, Ueber Durchsichtigkeit der Metalle. Wiedem. Ann. **35**. p. 48—62 (1888).

[17] A. W. Wright, On the production of transparent films by the electrical discharge in exhausted tubes. Amer. J. (3) **13**. p. 49—55 (1877). On a new process for the electrical deposition of metals and for constructing metal-covered glass specula. Americ. J. (3) **14**. p. 169—178 (1877).

209. 1. Ag. Dünne Schichten von Silber, sei es, dass sie durch Niederschlag auf chemischem Wege, sei es, dass sie durch electrisches Zerstäuben erhalten sind, lassen im Allgemeinen blaues Licht durch [4, 13, 15] [1]), wobei aber die Farbe je nach der Herstellungsart etwas variirt. So ist nach Wright [17] die Farbe in sehr dünnen Schichten purpurfarbig; nach Quincke [2]) und Drude [1] ist das Licht oft braun, auch gelb, grau oder violett, der Brechungsexponent in diesen Fällen sehr verschieden. Es kann sich dabei um allotrope Modificationen handeln, an denen namentlich Silber sehr reich ist [3]); aber es ist nicht zu übersehen, dass es sich in manchen Fällen auch um electrische Resonanz handeln kann, wie namentlich Wood [4]) fand; dann hängt die Farbe von der Grösse der Theilchen ab, und wir können eigentlich nicht von einer Farbe des Metalls sprechen.

Nach Eder und Valenta [5]) ist die Absorption schwach im Roth, nimmt

1) U. J. J. Le Verrier, C. R. **63**. p. 547—548 (1866).

2) G. Quincke, Berl. Ber. 1863, p. 115—134.

3) Ueber diese allotropen Modificationen siehe namentlich: Carey Lea, Phil. Mag (5) **31**. p. 238—250, 320—329, 497—504, **32**. p. 337—342. 564 (1891); J. C. Blake, Americ. J. (4) **16**. p. 282—288 (1903).

4) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **3**. p. 396—410 (1892) und ibid. (6) **6**. p. 259—266 (1903). Ausführlicheres über die Resonanz folgt im nächsten Bande im Kapitel über anomale Dispersion.

5) J. M. Eder und E. Valenta, Denkschr. d. Wiener Akad. **61**. p. 285—295 (1894); Beiträge zur Photochemie und Spectralanalyse, 1. Abth. p. 98—108.

n A bis B ab; zwischen E und H liegt ein breites schwaches Absorptions-nd, die kürzeren Wellenlängen des Sonnenspectrums werden durchgelassen.

Für das Silber ist eigenthümlich, dass ein Theil des Ultraviolett auch rch dickere Schichten, welche im Sichtbaren ganz undurchlässig sind, noch ndurchgeht. Das ist wohl zuerst beobachtet von Stokes[1]), der fand, dass se Strahlen von einem Silberspiegel nicht reflectirt werden, gleich darauf n W. A. Miller[2]). Dann ist es noch ausserordentlich häufig von Neuem funden. Cornu[3]) giebt an, ein Silberspiegel lasse 270 $\mu\mu$ hindurch; Char-onnet[4]) findet richtiger 311—302, Liveing und Dewar [7] 335—307, Nut-ng[5]) 340—310. Dieselben Zahlen etwa findet man bei Hagen und Rubens [1] d bei Minor [11].

Knoblauch [5] giebt an, dünne Schichten lassen Wärmestrahlen durch. ien [16] misst, wie viel von den Strahlen des leuchtenden resp. nichtleuchten-n Bunsenbrenners absorbirt wird. Die erste Messung der Absorptions-nstanten für Licht bei C und bei G führt Wernicke[6]) durch. Viel ge-nere Messungen sind später von Drude [1], Hagen und Rubens [1] und inor [11] ausgeführt.

Die Farbe des Silberdampfes, wenn er sich im Bogen entwickelt, ist grün-h, während er beim Destilliren blauweiss aussehen soll [2][7]). Der Dampf ebt bei mässiger Temperatur continuirliche Absorption des kurzwelligen ndes, bei höherer Temperatur treten Banden im Grün auf [10].

210. 2. Al. Dünne Schichten lassen nach Faraday [3] orangefarbiges, dickeren braunes oder bläuliches Licht durch, nach Wright [17] braunes, ch Fleming[8]) blaues. Der Dampf ist nach Dudley [2] grau, er lässt ch Lockyer und Roberts [10] im Violett Absorption vermuthen.

211. 3. As. Der Dampf ist nach Le Roux [6] gelb; nach Lockyer d Roberts [10] zeigt er cannelirte Banden, doch ist die Beobachtung nicht nz sicher. Auch Strutt[9]) findet, Arsendampf lasse gelbes Licht stark ndurch.

212. 4. Au. Mit Gold hat sich zuerst Faraday [3] eingehend beschäftigt d gefunden, dass es je nach der Herstellungsart die verschiedensten Farben,

1) G. G. Stokes, Phil. Trans. **152**, II. p. 599—619 (1862).

2) W. A. Miller, Phil. Trans. **152**. II. p. 861—887 (1862).

3) A. Cornu, Sur le spectre normal du soleil, partie ultra-violette. Ann. sc. école norm. . (2) **9**. p. 21—106 (1880). Siehe p. 23 Anm.

4) E. de Chardonnet, Sur la transparence actinique des miroirs Foucault et leurs ap-cation en photographie. C. R. **94**. p. 1171—1173 (1882). Auch J. de phys. (2) **1**. p. 305— 2 (1882).

5) P. G. Nutting, Physic. Rev. **13**. p. 193—202 (1901).

6) W. Wernicke, Ueber die Bestimmung der Constanten für die Absorption des Lichtes metallischem Silber. Berl. Ber. 1876. p. 128—147.

7) Viele der Angaben von Dudley über die Farbe des Dampfes von Metallen sind sehr sicher; man weiss nicht, ob es sich nicht um die Farbe des emittirten Lichtes handelt, lche hier natürlich nicht in Betracht kommen kann.

8) Fleming, Electrician **24**. p. 293*. Nach [2].

9) J. W. Strutt, Phil. Mag. (6) **4**. p. 569—605 (1902).

Blau, Violett, Grün zeigen könne, während es im Allgemeinen grünes Licht durchlässt. Auf Glas erhitzt oder dem Glase beigemengt, ist es roth (Rubinglas). Nach Quincke[1]) ist Gold grünblau durchsichtig, doch kommt es auch orange vor. Letztere Art ändert sich manchmal von selbst, sonst durch Druck, in grünblaues Au um. Auch Crookes[2]), Rathenau [13], Rizzo [14] geben Grün an, während Forbes[3]) bestätigt, dass es unter Umständen blau sein könne. Eder und Valenta[4]) finden abnehmende Absorption von A bis D, einen Absorptionsstreif von F bis H, wieder wachsende Absorption von P an. Ob die verschiedenen Farben nur von verschiedener Dicke herrühren, oder ob allotrope Modificationen vorliegen, oder ob bei verschiedener Grösse der Theilchen Resonanz für verschiedene Wellenlängen vorhanden ist, ist unbekannt.[5]) Die Gesammtabsorption der Strahlung des leuchtenden oder nichtleuchtenden Brenners hat Wien [16] gemessen. Knoblauch [5] sagt, es lasse Wärmestrahlen durch mit auswählender Absorption. Absorptionsconstanten resp. Extinctionscoefficienten haben Drude [1] und Hagen und Rubens [1] bestimmt. Danach ist Gold am durchlässigsten zwischen 500 und 550 $\mu\mu$.

Der Dampf ist nach Dudley [2] grün, er zeigt [10] continuirliche Absorption in Blau und Roth.

Faraday [3] hat auch verschiedenfarbige Goldlösungen hergestellt.

Nebenbei sei erwähnt, dass G. Krüss[6]) in wässrigen Lösungen von Goldoxydul ein Absorptionsband von 5875 bis 5865 A. findet.

213. 5. **Bl.** In dünnen Schichten ist es nach Wright [17] blaugrau, in dickeren braun, nach Rizzo [14] bläulich. Extinctionscoefficienten für 2 Wellenlängen giebt Drude [1]. Der Dampf soll blaugrau sein [2], er zeigt [10] starke Absorption im Blau mit scharfer Kante nach längeren Wellen, im Grün bis D hin cannelirte Banden.

214. 6. **Br.** Dass Bromdampf ein characteristisches Absorptionsspectrum mit vielen Linien zeigt, fand zuerst W. H. Miller[7]) in Gemeinschaft mit Daniell; es wurde darauf wieder von W. A. Miller[8]) und von Robiquet[9]) beobachtet. Die erste genauere Beschreibung liefern Roscoe und Thorpe[10]): es sei ein Bandenspectrum, dessen Kanten nach Roth hin liegen. Im kalten Gase sind die Banden zwischen 610 und 513 sichtbar, in erhitztem zwischen 680 und 524. Dabei bleiben die Linien an ihrer Stelle, werden nur breiter

1) G. Quincke, Berl. Ber. 1863. p. 115–134.

2) W. Crookes, Chem. News. **63**. p. 287–290 (1891).

3) D. Forbes, On the colour of gold as seen by transmitted light. Rep. Brit. Ass. 1865. Not. Abstr. p. 29–30.

4) J. M. Eder und E. Valenta, Denkschr. Wien. Akad. **61**. p. 285–295 (1894); Beiträge zur Photochemie und Spectralanalyse. 1. Abth. p. 98–108.

5) Ueber allotrope Modificationen siehe J. C. Blake, Americ. J. (4) **16**. p. 381–387 (1903).

6) G. Krüss, Liebigs Ann. **237**. p. 275–307 (1887).

7) W. H. Miller, Phil. Mag. (3) **2**. p. 381–382 (1833). Pogg. Ann. **28**. p. 386–388 (1833).

8) W. A. Miller, Phil. Mag. (3) **27**. p. 81–91 (1845).

9) E. Robiquet, C. R. **49**. p. 606–610 (1859).

10) H. E. Roscoe and T. E. Thorpe, Phil. Trans. **167** I. p. 207–212 (1876).

ıd dunkler. Es werden auch Messungen gegeben. Dann hat Moser[1]) die anten zwischen 625 und 552 bestimmt, Hasselberg[2]) zwischen 619 und 20; hier findet sich auch eine Zeichnung. Erheblich vollkommener ist aber asselbergs[3]) Publication von 1890, in welcher auf Grund photographischer ufnahmen die Linien zwischen 616 und 516 gemessen werden. Dale[4]) sagt, om absorbire das Violett vollständig, die Absorption reiche bis F.

Es sei nebenbei bemerkt, dass auch in Emission ein Bandenspectrum des om existirt, welches Goldstein[5]), Ebert[6]), Kalähne[7]) zuerst beobachteten. ınn zeigten Eder und Valenta[8]), dass es identisch mit dem Absorptions- ectrum ist.

Für die Absorption im Ultraviolett liegen ausser einer Notiz von W. A. iller[9]) Beobachtungen von Liveing und Dewar [7] vor: die Absorption icht vom Sichtbaren bis 3832, rückt mit zunehmender Dichte bis 3360, wäh- ıd gleichzeitig von den kürzesten Wellenlängen her Absorption bis 2500 ftritt. Dichter Dampf lässt also nur 335 bis 250 durch.

Für flüssiges Brom geben Liveing und Dewar an, dass es 365—340 rchlasse. Vom sichtbaren Spectrum wird Roth und Gelb nicht absorbirt. Mit eigender Temperatur rückt die Absorption nach längeren Wellen[10]), mit ab- hmender wird das Brom farblos.

Einige Messungen uber Absorption in flüssigem Brom giebt Camichel[12]); Absorption durch Bromwasser bespricht Gladstone[13]). Martens[14]) findet flüssigem(?) Brom einen Absorptionsstreif bei 413 $\mu\mu$, der bei einer Lösung CS_2 erheblich nach Roth rückt, so dass die Lösung violett ist, während die Alcohol braun aussieht. Ferner findet er in alcoholischer Lösung einen reifen bei 290 $\mu\mu$, während 257—214 $\mu\mu$ durchgelassen werden. In CS_2 liegt Streif bei 320 $\mu\mu$. Martens schliesst daraus, der Hauptabsorptionsstreif s Broms, der dessen ultravioletter Eigenschwingung entspricht, liege bei 5 $\mu\mu$. Mir scheint es sehr bedenklich, aus der Absorption in Lösungen irgend lche Schlüsse über die des Elementes ziehen zu wollen; man braucht nur

1) J. Moser, Pogg. Ann. **160**. p. 177—199 (1877).
2) B. Hasselberg, Mém. acad. St. Pétersb. (7) **26**. Nr. 4 (1878).
3) B. Hasselberg, Kgl. Svensk. Vet. Ak. Handl. **24**. Nr. 3 (1890).
4) T. P. Dale, Phil. Mag. (5) **27**. p. 50—56 (1889).
5) E. Goldstein, Verh. Physik. Ges. 1886. p. 38—41.
6) H. Ebert, Wiedem. Ann. **53**. p. 144—161 (1894).
7) A. Kalähne, Wiedem. Ann. **65**. p. 815—848 (1898).
8) J. M. Eder und E. Valenta, Denkschr. Wien. Acad. **68**. p. 523—553 (1899); Beiträge Photochemie und Spectralanalyse. 1. Abth. p. 369—376.
9) W. A. Miller, Phil. Trans. **152**, I. p. 861—887 (1863).
10) T. P. Dale, Phil. Mag. (5) **27**. p. 50—56 (1889).
11) Th. Andrews, Chem. News. **24**. p. 75 (1871).
12) C. Camichel, C. R. **117**. p. 307—309 (1893).
13) J. H. Gladstone, Phil. Mag. (4) **14**. p. 418—423 (1857).
14) F. F. Martens, Verh. Phys. Ges. **4**. p. 138—166 (1902).

an die verschiedenen Lösungen des Jods zu denken: auch dass dampfförmiges Br hier gar nichts absorbirt, sollte doch stutzig machen.[1])

Wood[2]) findet, dass Br in CS_2 über die kritische Temperatur erhitzt, das Bandenspectrum des Dampfes zeigt, wenn viel Br vorhanden, sonst continuirliche Absorption.

215. 7. **C.** Unter Kohle kann hier nur der krystallisirte Kohlenstoff, der Diamant, verstanden werden. Angström[3]) findet Absorptionsstreifen bei 2.62 μ, 4.12 μ, 7.42 μ, dagegen Julius[4]) bei 3.00 (schwach), 5.15 (stark), von 8.13 an vollständige Absorption. Walter[5]) sieht in allen Diamanten einen Absorptionsstreif bei 4155 A, besonders stark bei den gelben, bei welchen auch noch andere Streifen auftreten. Welchem Stoff sie angehören, ist unbekannt. Martens[6]) sieht diesen Streif nicht.

216. 8. **Ca.** Es ist nichts weiter bekannt, als dass die Dämpfe keine Absorption bewirken [10].

217. 9. **Cd.** In dünnen Schichten ist das Metall graublau durchsichtig [17]. Extinctionscoefficienten für rothes und gelbes Licht giebt Drude [1], der Dampf absorbirt bei niedriger Temperatur im Roth und Blau, bei höherer nur im Blau; der Dampf ist grün [2].

218. 10. **Cl.** W. H. Miller[7]) konnte durch Cl nur Absorption des blauen Endes des Spectrums beobachten, keine Absorptionslinien; das gleiche Resultat fand W. A. Miller[8]) und Robiquet[9]), trotzdem er ein Rohr von 1.5 m Länge benutzte. Erst Morren[10]) fand mit 2 m Cl und 5 Prismen Linien zwischen b (518) und F (486), vollständige Absorption vom Blau an. Bald darauf fand auch Gernez[11]) die discontinuirliche Absorption mit einem Rohr von 1.86 m; das Spectrum sei continuirlich bis D, dann folgen zahllose Linien bis zum Violett, wo wieder continuirliche Absorption einsetzt. Die Absorption im Ultraviolett studirten zuerst Liveing und Dewar [7]. Sie finden mit wenig Cl ein continuirliches Band zwischen 3580 und 3020, welches sich bei zunehmender Menge verbreitert, schneller nach Roth zu, und schliesslich von 4650 bis 2630 geht. Die grösste benutzte Menge konnte das Band nicht über 2550 hinaus bringen.

Die eingehendste Untersuchung führt Laird[12]) durch. Es werden ver-

1) Siehe eine Anmerkung bei Jod, p. 329.
2) R. W. Wood, Phil. Mag. (5) **41**. p. 423—431 (1898).
3) K. Ångström, Öfvers. K. Vet.-Akad. Förh. 1890. Nr. 7. p. 331—352.
4) W. H. Julius, Verh. Akad. v. Wet. Amsterdam. **1**. 1 (1892).
5) B. Walter, Wiedem. Ann. **42**. p. 505—510 (1891).
6) F. F. Martens, Drudes Ann. **8**. p. 459—465 (1902).
7) W. H. Miller, Phil. Mag. (3) **2**. p. 381—382 (1833), Pogg. Ann. **28**. p. 386—388 (1833).
8) W. A. Miller, Phil. Mag. (3) **27**. p. 81—91 (1845).
9) E. Robiquet, C. R. **49**. p. 606—610 (1859).
10) A. Morren, C. R. **68**. p. 376—377 (1869).
11) D. Gernez, C. R. **74**. p. 660—662 (1872).
12) E. R. Laird, Astrophys. J. **14**. p. 85—115 (1901).

schiedene Glas- und Stahlröhren bis zu 1.37 m Länge verwandt, mit Sonnen- und Bogenlicht; ein Rowlandsches Gitter erzeugt das Spectrum. Die zahllosen Linien werden gemessen, sie reichen von 545 bis 180, sind an beiden Enden sehr schwach. Das Spectrum sieht so aus, als bestehe es aus cannelirten Banden, die nach Roth abschattirt sind; indessen sind weder Kanten noch regelmässige Liniengruppen zu erkennen. Druckerhöhung macht die Linien etwas breiter, wesentlich dunkler, ohne sie zu verschieben. Neben der Linienabsorption und, wie es scheint, von ihr unabhängig, besteht continuirliche Absorption im Ultraviolett, die bis zu 199 verfolgt wird.

Im Ultraroth haben Ångström und Palmaer[1]) einen Absorptionsstreif von 3.23 μ bis 6.07 μ gefunden, dessen Maximum bei 4.28 μ liegt. Dass Cl Wärmestrahlen absorbirt, hatte auch schon Tyndall[2]) angegeben.

Ueber das Verhalten von Chlorwasser spricht Gladstone.[3])

219. 11. **Co.** In dünnen Schichten lässt Co graues Licht durch [17]; Extinctionscoefficienten geben Drude[4]) und Minor [11]. Der Dampf ist grünblau [2], er zeigt nach Lockyer und Roberts [10] sehr schwache Absorption im Blau.

220. 12. **Cr.** Der Dampf soll ein cannelirtes Spectrum geben [10].

221. 13. **Cu.** In dünnen Schichten wird grünes Licht durchgelassen nach Fleming [2] und Faraday [3], nach Rizzo [11] blaugrünes. Extinctionscoefficienten geben Hagen und Rubens [4], Minor [11] und Drude [1]. Der Dampf ist grün durchlässig [2], zeigt continuirliche Absorption im Blau [10].

222. 14. **Fe.** In dünnen Schichten wird braunes Licht durchgelassen nach Faraday [3] und Rathenau [13], graues nach Wright [17], blaugrünes nach Rizzo [11]. Die Extinctionscoefficienten sind von Hagen und Rubens [4], Minor [11] und Drude [1] für Stahl bestimmt. Der Dampf lässt Grünblau hindurch [2], giebt schwache Absorption im Blau [10].

223. 15. **Fl.** Das Gas ist in dicker Schicht nach Moissan[5]) gelbgrün, zeigt auch bei 1 m Schicht keine Absorptionsbanden. Flüssiges Fl, ebenso festes, ist gelb, wird aber bei sinkender Temperatur farbloser, ist bei 20° abs. weiss.[6])

224. 16. **H.** Wasserstoff ist der durchlässigste aller existirenden Körper. Nach Schumann[7]) absorbirt es, wenn ganz rein, auch von den kürzesten Wellen gar nichts.

225. 17. **Hg.** Für Hg hat Drude [1] Extinctionscoefficienten bestimmt. Der Dampf ist nach Le Roux [6] bläulich. Nach Strutt[8]) lässt der Dampf

1) K. Ångström und Palmaer, Öfvers. K. Vet. Akad. Handl. 1893. Nr. 6. p. 389—395.
2) J. Tyndall, Phil. Trans. **152**, I. p. 59—98 (1862).
3) J. H. Gladstone, Phil. Mag. (4) **14**. p. 418—423 (1857).
4) P. Drude, Wiedem. Ann. **42**. p. 186—190 (1891).
5) H. Moissan, C. R. **109**. p. 937—940 (1889).
6) H. Moissan et J. Dewar, C. R. **136**. p. 641—643 (1903).
7) V. Schumann, Drude's Ann. **4**. 642—645 (1901).
8) J. W. Strutt, Phil. Mag. (6) **4**. p. 596—605 (1902) und Phil. Mag. (6) **6**. p. 76—78 (1903).

schwaches stahlblaues Licht durch, doch ist der Absorptionscoefficient sehr klein. Eine dünne Schicht festen Quecksilbers absorbirt sehr viel stärker.

226. 18. **J.** Jod hat eine sehr reiche Litteratur aufzuweisen, namentlich wegen der verschiedenen Farbe seiner Lösungen.

Ueber festes Jod finde ich die erste Angabe bei Schultz-Sellack[1]; eine dünne Schicht lasse nur das äusserste Roth hindurch, auch wenn das J geschmolzen ist. Conroy[2] nimmt Schichten zwischen etwa 0,0001 und 0,001 inch; die Farbe liegt zwischen gelb und rothbraun, bei zunehmender Dicke gehen nur die Wellen bei 650 $\mu\mu$ hindurch, schliesslich nichts mehr. Geschmolzen zeige die gleiche Schicht reineres Roth und etwas helleres Licht, aber der mittlere Theil des Spectrums werde stärker absorbirt. Vogel[3] sagt, festes J lasse graues Licht hindurch, schwäche alle Wellenlängen des sichtbaren Spectrums. Für das Ultraroth liegen sorgfältige Beobachtungen von Coblentz[4] vor. Er misst mit dem Radiometer die Durchlässigkeit von Schichten, deren Dicke zwischen 0.015 und 0.055 mm variirt, zwischen Glas- und Steinsalzplatten. Von der Grenze des sichtbaren Spectrums nach Ultraroth nimmt die Durchlässigkeit rasch zu, wie folgender Auszug aus den Tabellen zeigt:

λ	0.66	0.67	0.73	0.78	0.81	0.88	0.97	1.16	1.26	1.55	1.80	2.10	2.70 μ
Glasplatte	78	78	78		78	78	79	81	82	81	83	82	78
Glas + 0.015 J.		7	21	47	60	75	79	80	82	85	83	83	77
Glas + 0.025 J.		—	1	7	19	44	53	57	57	62	63	64	62
Glas + 0.055 J.	—	—	—			5	29	35	35	40	45	41	38
Glas + 0.062 J. flüssig	—						24	55	57	62	63	58	16

Man sieht aus den Zahlen, welche das durchgelassene Licht in Procenten angeben, dass die dünnste Schicht für 2.71 μ völlig durchsichtig ist, dass bei den dickeren Schichten zwischen 1.2 und 2.7 μ etwa die Absorption constant ist. In der letzten Zeile finden sich Zahlen für geschmolzenes Jod: bei kürzeren Wellen absorbirt es stärker, von etwa 1 μ an erheblich weniger, bei noch grösseren λ wird die Absorption wieder etwas stärker. Mit der Temperatur ändert sich die Absorption des geschmolzenen Jods nicht.

Die Untersuchung bei noch längeren Wellen zeigt, dass zwischen 6 μ und 10 μ ein schwacher Absorptionsstreif liegt mit dem Maximum bei 7.4 μ; bei 14 μ ist Jod vollkommen durchsichtig. Martens[5] giebt an, festes Jod sei undurchlässig zwischen 600 $\mu\mu$ und 214 $\mu\mu$.

Fassen wir alles zusammen, so können wir sagen: festes und geschmolzenes Jod absorbiren das ganze ultraviolette und sichtbare Spectrum, werden zwischen

1) C. Schultz-Sellack, Pogg. Ann. **140**. p. 334—335 (1870).

2) Sir J. Conroy, Proc. Roy. Soc. **25**. p. 46—51 (1876), auch Phil. Mag. (5) **3**. p. 68—73 (1877).

3) H. W. Vogel, Ber. Chem. Ges. **11**. p. 913—920 (1878).

4) W. W. Coblentz, Physic. Rev. **16**. p. 72—93 (1903).

5) F. F. Martens, Verh. physik. Ges. **4**. p. 138—166 (1902).

.7 und 1 μ durchsichtig für die langen Wellen, bis auf einen schwachen Streif ei 7.1 μ.

Dass Jodkrystalle dichroitisch sind, fand Conroy[1]); Coblentz unter-ucht die Verhältnisse genauer.

Dass Joddampf eine characteristische selective Absorption ausübt, be-achteten zuerst W. H. Miller und Daniell.[2]) Dann giebt Brewster[3]) n, der Dampf erzeuge eine Bande im mittleren Spectrum, die sich mit zu-hmender Dicke der Schicht verbreitere, schneller nach Roth, als nach Violett, dass schliesslich nur violettes Licht durchgehe. Dann liefert W. A. Miller[4]) ne kleine unbrauchbare Zeichnung; ebenso später Mitscherlich[5]); auch obiquet[6]) sieht die Absorptionslinien, Le Roux[7]) sagt, der Dampf lasse ir Roth und Blau hindurch (er entdeckt hierbei die anomale Dispersion). er Joddampf sieht bei geringer Dichte oder dünner Schicht violett aus, in cker Schicht blau; diese Zweifarbigkeit erklärt Andrews[8]) aus dem von rewster angegebenen Verhalten.

Lockyer[9]) untersucht den Einfluss der Temperatur; bei 15° seien noch eine Banden zu sehen, bei höherer Temperatur treten sie auf, um bei noch öherer zu verschwinden und ganz continuirliche Absorption zu hinterlassen, uch bei sehr dünner Schicht. An anderer Stelle[10]) heisst es: bei mässiger emperatur seien cannelirte Banden im Grün, totale Absorption im Blau; bei öherer Temperatur treten auch hier Banden auf. Vogel[11]) sagt, Joddampf eige bei höherer Temperatur intensive Banden; bei Abkühlung, also Abnahme er Dichte, verschwinden die Linien im Roth und Blau, es bleibt nur Ab-rption zwischen F und D, die sich allmählich, von Roth beginnend, immer ehr in feine Linien auflöst. Eine sehr sorgfältige Untersuchung führt Konen[12]) us: bei grosser Dichte oder Dicke der absorbirenden Schicht wird nur $\lambda < 422\ \mu\mu$ urchgelassen. Bei Verringerung der Dichte erscheinen zuerst im Roth Banden, e sich allmählich nach kürzeren Wellen hin entwickeln; gleichzeitig treten uch vom Blau her vorrückende Banden auf. Bei einer Dichte des Dampfes on 0.065, 5 cm Schicht, 300° C., war nur noch das Stück 479—498 $\mu\mu$ con-inuirlich absorbirt. Bei constanter Dichte bewirkt gesteigerte Temperatur st eine Zunahme der Absorption, dann eine Abnahme, die namentlich über

1) Sir J. Conroy, Proc. Roy. Soc. **25**. p. 51—60 (1876).
2) W. H. Miller, Phil. Mag. (3) **2**. p. 381—382 (1833); Pogg. Ann. **28**. p. 386—388 (1833).
3) D. Brewster, Phil. Mag. (3) **8**. p. 384—392 (1836).
4) W. A. Miller, Phil. Mag. (3) **27**. p. 81—91 (1845).
5) A. Mitscherlich, Pogg. Ann. **121**. p. 459—488 (1864).
6) E. Robiquet, C. R. **49**. p. 606—610 (1859).
7) F. P. Le Roux, C. R. **51**. p. 171—172 (1860).
8) Th. Andrews, Chem. News. **24** p. 75 (1871).
9) J. N. Lockyer, Proc. Roy. Soc. **22**. p. 371—372 (1874).
10) J. N. Lockyer and W. A. Roberts, Proc. Roy. Soc. **23**. p. 344—349 (1875).
11) H. W. Vogel, Ber. Chem. Ges. **11**. p. 913—920 (1878).
12) H. Konen, Inaug.-Diss. Bonn 1897, Köln bei Ansel; im Auszug Wiedem. Ann. **65**. 257—286 (1898).

500° entschieden wird; dafür tritt dann im Violett eine neue continuirliche Absorption auf. Es sieht also so aus, als entwickele sich bei etwa 700° ein neues Absorptionsspectrum; so ist die Erscheinung in der That von Lockyer als ein Beweis für seine Dissociationstheorie angeführt worden. Die Beobachtungen sind äusserst schwierig und unsicher, da der Dampf selbst continuirlich oder in Banden emittirt und dadurch die Absorption verdeckt wird.

In neuester Zeit hat Friedrichs[1]) versucht, durch Erhitzung in einem Quarzgefäss diese Veränderung bis zu höherer Temperatur zu verfolgen. Es gelang aber aus dem eben angeführten Grunde nicht, mehr zu erkennen, als dass die Bandenabsorption verschwindet.

Die genauere Untersuchung und Messung der Banden ist zuerst von Thalén[2]) unternommen; er bestimmt die Wellenlängen von 59 Kanten zwischen 509 $\mu\mu$ und 683 $\mu\mu$; jedes Band läuft von kürzeren nach längeren Wellen; Thalén zeigt, dass man die Kanten in 8 Serien anordnen kann, in deren jeder die Glieder von Blau nach Roth hin weiter aus einander rücken. Dann folgt eine Abhandlung von Morghen[3]), welcher zwischen 680 $\mu\mu$ und 504 $\mu\mu$ 96 Kanten misst; das Absorptionsrohr hat 20 cm Länge, die Temperatur beträgt 100°. Endlich kommt die genaueste Untersuchung von Hasselberg[4]), der nicht nur die Kanten, sondern die einzelnen Linien[5]) der Banden bestimmt nach Photographieen, die mit einem ebenen Rowlandgitter in zweiter Ordnung aufgenommen sind. Das Absorptionsrohr hat 100 mm Länge und liegt in einem Wasserbad. Die Messungen gehen von 6316 bis 5141. Thalén giebt eine vortreffliche Zeichnung des Spectrums, aber nur die Kanten, Hasselberg eine solche der in Linien aufgelösten Banden.

Diese genaueren Beobachtungen, ebenso die von Konen, zeigen, dass mit zunehmender Dicke oder Dichte die einzelnen Linien sich verbreitern; gleichzeitig rückt von Blau her continuirliche Absorption heran, die nach Roth fortrückt, erst im Blau, dann im Grün u. s. w. die Zwischenräume zwischen den Linien ausfüllt und die Absorption continuirlich macht. Bei jeder Dichte ist also nur ein beschränktes Stück des Spectrums möglichst deutlich in Linien aufgelöst; auf der blauen Seite davon ist die Absorption dann schon continuirlich, auf der rothen noch schwach. Morghen behauptet, mit zunehmender Dichte rücken die Kanten erheblich nach Violett hin, um mehrere Å. Hasselberg findet, dass die Linien unveränderte Lage haben, ebenso Moser[6]), während Konen sehr kleine Verschiebungen der Kanten, um einige Zehntel Å misst, welche er aber nur als Verbreiterungserscheinungen erklärt.

Dass dasselbe Spectrum unter Umständen auch in Emission zu sehen ist,

1) W. Friedrichs, Dissertation Bonn 1905.

2) R. Thalén, K. Svenska Vet.-Akad. Handl. **8**. Nr. 3 (1869).

3) A. Morghen, Atti Ac. Lincei, Trans. (3) **8**. p. 327—330 (1884), auch Mem. Soc. Spettr. Ital. **13**. p. 127—131 (1884).

4) B. Hasselberg, Mém. ac. St. Pétersb. (7) **36**. Nr. 17 (1889).

5) Auch Thalén hat ein kleines Stück in Linien aufgelöst.

6) J. Moser, Pogg. Ann. **160**. p. 177—199 (1877).

und zuerst Wüllner[1]), dann Mitscherlich[2]) und Salet[3]). Ueber die Absorption durch Joddampf in den nicht sichtbaren Theilen des Spectrums berichtet zuerst Miller[4]), der findet, dass er im Ultraviolett für einzelne Theile – ohne Angabe der Wellenlängen —, durchsichtig sei. Liveing und Dewar[5]) geben an, mässig dichter Dampf absorbire $\lambda > 4300$, werde allmählich durchsichtig, sei für λ 4080 ganz durchsichtig. Dichterer Dampf absorbire alles bis 4080, werde weiterhin durchsichtiger. Für Ultraroth ist nichts bekannt.

Fassen wir alles zusammen, so scheint Joddampf nur im sichtbaren Spectrum zu absorbiren, wobei je nach der Dichte oder Dicke verschiedene Theile continuirliche oder Bandenabsorption zeigen. Die stärkste Absorption scheint nach Konen zwischen 480 und 500 $\mu\mu$ zu liegen, doch kann sie sich schliesslich über das ganze Spectrum erstrecken. Bei höherer Temperatur scheint diese Absorption zu verblassen und ein neues, nach kürzeren Wellenlängen gelegenes Absorptionsspectrum aufzutreten; vielleicht kann man das erste J_2, das zweite J zuschreiben. Zu erwähnen wäre noch, dass Ebert[6]) photometrische Messungen am Joddampf gemacht hat, die zeigen, dass die Absorption der Dicke der Schicht proportional wächst, nicht ihrer Dichte; ferner, dass mit steigender Temperatur die Absorption abnimmt, stärker für Blau als für Grün; das wird auch hier als Folge von Dissociation gedeutet.

Jod ist in einer sehr grossen Zahl von Flüssigkeiten löslich, zeigt aber dabei ganz verschiedene Farben. Das hat zuerst wohl Schultz-Sellack[7]) hervorgehoben, welcher die braunrothen Lösungen in Wasser, Alcohol, Eisessig den violetten in Schwefelkohlenstoff, Zinnchlorid, Phosphorchlorür gegenübergestellt. Die Farbe der ersteren ähnelt der des festen oder geschmolzenen, die der zweiten der des dampfförmigen Jod, und Schultz-Sellack sagt daher, man könne sich denken, dass in ersteren das Jod als Flüssigkeit, in letzteren als Gas gelöst sei.

Während man im Allgemeinen nur diese beiden Arten der Lösung unterscheidet und als Prototype derselben die in Alcohol oder Eisessig einerseits, in CS_2 oder Chloroform andererseits betrachtet, wollen Gautier und Charpy[8]) vier Arten von Lösungen sondern, nämlich 1. braune, in Alcohol, Aceton, Schwefeläther, Essigsäure, Methylbenzoyl; 2. rothe, in Benzol, Aethylenbichlorür, Aethylenbibromür; 3. rothbraune, in Toluol, Aethylbromür, Aethyljodür, Paraxylol; 4. violette, in CS_2, CCl_4, Chloroform. Es scheint indessen, dass die drei

1) W. Wüllner, Pogg. Ann. **120**. p. 158–167 (1863).
2) A. Mitscherlich, Pogg. Ann. **121**. p. 459–488 (1864).
3) G. Salet, C. R. **75**. p. 76–77 (1872)
4) W. A. Miller, Phil. Trans. **152**, I. p. 861–887 (1863).
5) G. D. Liveing and J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **35**. p. 71–74 (1883).
6) H. Ebert, Sitzber. physik.-med. Soc. Erlangen 1889*. Beibl. **13**. p. 942–944 (1889).
7) C. Schultz-Sellack, Pogg. Ann. **140**. p. 334–335 (1870).
8) H. Gautier et G. Charpy, C. R. **110**. p. 189–191 (1890).

ersten Formen sehr ähnlich sind und der vierten gegenüber zusammengefasst werden können. [1])

Das Spectrum der Lösungen ist wohl zuerst von Andrews[2]) beschrieben: die rothen Lösungen absorbiren alle kürzeren Wellen, lassen nur Roth hindurch; die violetten absorbiren den mittleren Theil des Spectrums, lassen Roth und Blau durch. Bei zunehmender Schichtdicke oder Concentration werden auch diese Theile geschwächt, aber Roth viel mehr als Blau, daher ändert sich der Farbenton von Purpur violett in Blau. Aehnliche Bemerkungen über die Zweifarbigkeit der violetten Lösungen macht Conroy[3]); auch bei Vogel[4]) und Abney[5]) findet man diese Veränderung besprochen. Glan[6]) zeigt photometrisch, dass die Gesammtabsorption der Lösungen sehr verschieden gross sei; Rigollot[7]) photometrirt zahlreiche violette Lösungen für verschiedene Wellenlängen im sichtbaren Spectrum, findet, dass die Absorptionsmaxima verschiedene Lage haben. Noch genauer wird die gleiche Untersuchung von Krüss und Thiele[8]) durchgeführt, welche für 31 verschiedene Lösungen die Lage des Absorptionsmaximums, die Grenzen der Absorption am rothen und violetten Ende, die Breite der totalen Absorption angeben. Alle diese Angaben, ebenso wie die von Gautier und Charpy, über die Veränderlichkeit der Spectra sind aber ziemlich unbestimmt, da sie von der Schichtdicke und Concentration abhängen; vergleichbare Werthe würden nur die Absorptionscoefficienten für bestimmte Concentration liefern, also die Absorptionsverhältnisse nach Vierordts Bezeichnung. Freilich sind auch diese noch nicht genügend; denn dieser Begriff setzt voraus, dass das Beersche Gesetz gelte; das ist aber für die Jodlösungen nicht der Fall, wie Thiele[9]) findet, concentrirte Lösungen absorbiren relativ mehr.

Auch Stöckl[10]) giebt die Extinctionsindices im sichtbaren Spectrum für Lösungen in Alcohol, CS_2, Aether, Chloroform, Benzol.

Für das Ultraroth fand zuerst Tyndall[11]), dass die Lösung in CS_2 sehr durchlässig sei, und seit jener Zeit ist sie viel benutzt worden, um Wärmestrahlen von den sichtbaren zu trennen. Dann hat Becquerel[12]) angegeben, J in CS_2 lasse von A an das ganze Ultraroth hindurch; Abney und Festing[13]) finden mit der Thermosäule im Spectrum einer Glühlampe, Jod in Alcohol sei

1) Siehe dazu A. Lachmann, Chem. News. **88**. p. 307—309 (1903).
2) Th. Andrews, Chem. News. **24**. p. 75 (1871).
3) Sir J. Conroy, Phil. Mag. (5) **3**. p. 68—73 (1877).
4) H. W. Vogel, Ber. Chem. Ges. **11**. p. 913—920 (1878).
5) W. de W. Abney und E. R. Festing, Proc. Roy. Soc. **34**. p. 180—182 (1883).
6) P. Glan, Pogg. Ann **141**. p. 58—83 (1870).
7) H. Rigollot, C. R. **112**. p. 38—40 (1891).
8) G. Krüss und E. Thiele, Zs. f. anorgan. Chem. **7**. p. 58—81 (1894).
9) E. Thiele, Zs. physik. Chem. **16**. p. 147—155 (1895).
10) K. Stöckl Inaug.-Diss. München 1900.
11) J. Tyndall, Phil. Mag. (4) **28**. p. 329—341 (1864).
12) H. Becquerel, Ann. chim. et phys. (5) **30**. p. 5—68 (1883).
13) W. de W. Abney and E. R. Festing, Proc. Roy. Soc. **38**. p. 77—83 (1885).

rchsichtig von 0.685 μ bis 2.13 μ, habe aber etwas stärkere Absorption bei 4 μ; J in CS_2 sei durchsichtig zwischen 0.725 und 2.7 μ.

Im Ultraviolett sind zuerst Beobachtungen von Liveing und Dewar[1]) macht, aber nur für violette Lösungen: die in CS_2 lässt durch 430—395; rzere Wellen sind völlig absorbirt, aber CS_2 selbst absorbirt für $\lambda < 373$ Alles. CCl_4 sieht man in wenig concentrirter Lösung nur die Absorptionsstreifen n CCl_4 (3285—3045, 2600 bis zu Ende); bei grösserer Concentration beginnt er Absorption durch J sichtbar zu werden bei 344, vollständig bei 336 $\mu\mu$. hlecht in Uebereinstimmung damit ist eine Angabe von Nichols[2]), J in S_2 lasse vollständig durch zwischen 430 und 386, dann nehme die Durchhtigkeit ab, zwischen 377 und 325 werde Alles absorbirt. Die beiden Anben sind nicht ausführlich genug; es scheint aber, als habe J ein mässig rkes Absorptionsband mit dem Maximum bei etwa 340, welches sich mit nehmender Concentration von etwa 380 bis zum Ende des Spectrums erreken kann.

Martens[3]) giebt an, eine Lösung in Amylalcohol sei durchlässig von 4—214 und von 643—401, habe also einen Absorptionsstreif bei 380 $\mu\mu$. die Bestimmung auf photographischem Wege geschah, ist die Grenze 643 hl nur durch die Sensibilisirung der Platte bedingt. Wenn diese merkirdigen Angaben richtig wären, so wäre damit eine neue Classe von Jodungen gefunden, die nur einen Absorptionsstreifen im Ultraviolett haben. ss sie aber falsch sind, zeigt die gleichzeitige Angabe von Martens, die sung sei ebenso rothbraun gewesen, wie die der Lösung im Aethylalcohol; sollte die Farbe herkommen ohne Absorption im Sichtbaren? Man könnte nehmen, dass nur so wenig Jod gelöst war, dass es im Sichtbaren nicht erklich absorbirte, dem widerspricht die Angabe, Amylalcohol löse ungehnlich viel Jod. So finde ich keine Erklärung für die zweifellos falsche ngabe[4]). Leider liegen im Uebrigen keinerlei Untersuchungen über die Ab-

1) G. D. Liveing und J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **35.** p. 71—74 (1883); Siehe auch G. D. veing, Proc. Roy. Instit. 1883.

2) E. Nichols, Phys. Rev. **2.** p. 302—305 (1895).

3) F. F. Martens, Ueber den Einfluss des Atomgewichtes auf die Eigenschwingungen, spersion und Farbe von durchsichtigen Elementen und Verbindungen. Verh. physik. Ges. **4.** 138—166 (1902).

4) Ich möchte nicht unterlassen, an dieser Stelle gegen den ganzen Inhalt der Martensen Arbeit ernste Bedenken auszusprechen. Die Art, wie der Autor mit Beobachtungsterial umgeht, ist durchaus unerlaubt. Er will unter anderem beweisen, dass die Wellenge der ultravioletten Eigenschwingung der durchsichtigen Elemente proportional der nzel aus dem Atomgewicht sei. Er meint dabei die Eigenschwingung nicht nur aus dem sorptionsspectrum von Lösungen, sondern auch aus dem von Lösungen von Verbindungen chliessen zu können, was offenbar unerlaubt ist, da jede Verbindung ihre besondere Eigenwingung haben kann. Für Jod ist nun seine Rechnung folgende: In CS_2 liege das Maxim der Absorption bei 510 $\mu\mu$, in Amylalcohol nach seiner Beobachtung bei 380 $\mu\mu$. Davon d das Mittel genommen und 445 $\mu\mu$ als Eigenschwingung des Jods ausgegeben. In Wahrt wissen wir absolut nichts über die Eigenschwingung: festes Jod absorbirt das ganze raviolett vollständig, dampfförmiges Jod ist für das ganze Ultraviolett ganz durchsichtig. In

sorption der rothbraunen Lösungen im Ultraviolett vor; wir können nur aus den gleich zu besprechenden Messungen von Coblentz und aus der Aehnlichkeit dieser Lösungen mit festem Jod schliessen, dass ihre Absorption sich über das ganze Ultraviolett oder wenigstens weit in dasselbe hinein erstrecken wird.

Die besten Untersuchungen verdanken wir für den sichtbaren und ultrarothen Theil wieder Coblentz.[1]) In Schichtdicken von 1.5 cm werden Lösungen, die zwischen 0.017 und 3.3 mg auf das cm³ Lösung enthalten, photometrirt; als Typus der violetten Lösungen wird CS_2 genommen, als Typus der rothen Aethylalcohol. Die Resultate sind in Curven und Tabellen gegeben. Die nebenstehenden Figuren 89 und 90 zeigen die Durchlässigkeiten verschieden

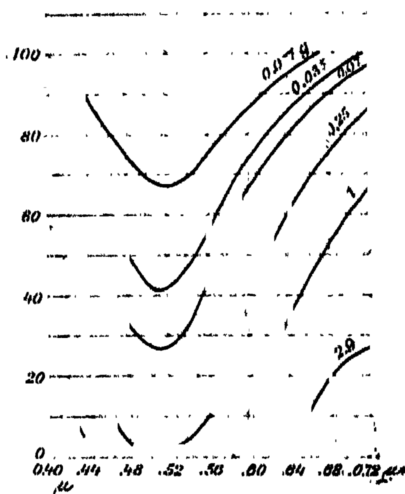


Fig. 89.

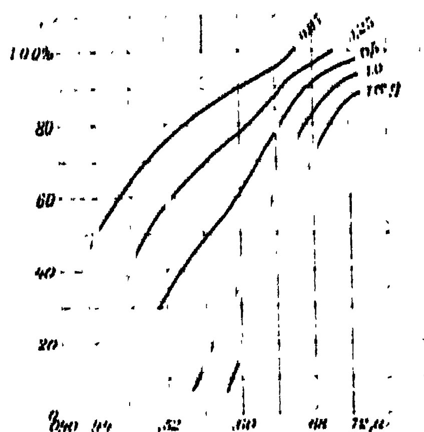


Fig. 90.

concentrirter Lösungen in CS_2 und in Alcohol; der Gehalt an Jod ist neben die Curven geschrieben. Ferner will ich ein paar Absorptionsconstanten k angeben, berechnet nach der Formel $J_1 = J_0 e^{-kd}$, für d = 1 cm und die Concentration 0.25 mg pro cm³.

λ	406	442	460	480	500	517	531	554	570	590	610	630	645	680	720
In CS_2	0.0924	1.080	2.120	3.020	3.400	3.471	3.230	2.530		1.142		0.545	0.328	0.193	0.151
In Alcoh.			1.389		0.635		0.478		0.372		0.249		0.106	0.041	0.020

In einer weiteren Abhandlung[2]) wird das Ultraroth untersucht: die braune Lösung in Alcohol, eine rothbraune in Eisessig, eine violette in CS_2 und

CS_2 liegt nach den Messungen von Coblentz das Absorptionsmaximum etwa zwischen 490 und 500, ausserdem scheint nach dem oben besprochenen noch etwa bei 340 ein Absorptionsstreif zu liegen. Die rothen Lösungen aber scheinen das Ultraviolett ganz zu absorbiren. Es ist also klar, dass man von einer durch Absorptionsspectra auffindbaren Eigenschwingung des Jod nicht reden kann, und dass Martens' Zahl 445 μμ ganz willkürlich ist. In ganz ähnlicher Weise gewinnt er aber die meisten seiner übrigen Zahlen, und daher sind auch alle daraus gezogenen Schlüsse vollkommen werthlos.

1) W. W. Coblentz, Physic. Rev. **16**. p. 35—50 (1903).

2) W. W. Coblentz, Physic. Rev. **17**. p. 51—59 (1903).

hloroform verhalten sich alle gleichmässig, indem die Absorption mit grösseren Vellen immer geringer wird. Die violetten Lösungen absorbiren nichts mehr ir $\lambda > 1.1\,\mu$, die rothen für $\lambda > 2\,\mu$.

Fassen wir alles zusammen, so ergiebt sich Folgendes: Die rothen und raunen Lösungen sind für lange Wellen ganz durchlässig, für kurze ganz ndurchlässig; der Uebergang findet im sichtbaren Gebiet statt für wenig verhiedene Wellenlängen. Die violetten Lösungen sind ganz durchsichtig für nge Wellen, haben einen breiten Absorptionsstreif bei etwa 500 $\mu\mu$, in Folge essen sie im Roth stärker absorbiren, als die rothen Lösungen. Sie werden n Blau und ersten Ultraviolett wieder durchsichtig, haben dann aber einen bsorptionsstreif, dessen Lage nicht genau bekannt ist, der aber bei 340 $\mu\mu$ u liegen scheint und sich vielleicht bis zur Grenze des Spectrums erstreckt.

Zu erwähnen wäre noch, dass Wood[1]) die Absorption der CS_2-Lösung ber der kritischen Temperatur untersucht hat. Wenn wenig J vorhanden, eht man continuirliche Absorption, wenn die Lösung concentrirter ist, treten ie scharfen Absorptionslinien des Jod-Dampfes auf, deren Aussehen unabhängig on Druck und Temperatur ist. Wood meint, eine bestimmte Menge J verinde sich mit CS_2, der Ueberschuss sei als freier Jod-Dampf vorhanden.

Der auffallende Unterschied der rothen und violetten Lösungen, und amentlich ihre Aehnlichkeit mit dem festen und dampfförmigen Jod musste ich das Interesse erregen und die Vermuthung nahe legen, das J befinde sich n den Lösungen in verschiedenem Zustande, in flüssigem und gasförmigem, ie Schultz-Sellack zuerst meinte. Man dachte sich also das Jodmolecel n den braunen Lösungen complicirter gebaut, als in den violetten. Diese Anahme schien eine schöne Bestätigung zu finden, als E. Wiedemann[2]) zeigte, ass die violetten Lösungen, in fester Kohlensäure gekühlt, braun werden, elchen Versuch Krüss und Thiele[3]) bestätigen. Entsprechend fand Liebeich[4]), dass braune Lösungen in Stearinsäure- und Oelsäure-Aethylther auf 80° erhitzt violett werden. Andererseits bleibt die braune Lösung n Aethyläther braun bei Erhitzen, die violette in Paraffin violett bei Abühlung.

Man hat darauf versucht nach den neueren Methoden, namentlich durch eobachtung des Gefrier- und Siedepunktes, die Moleculargrösse des Jods in n Lösungen zu ermitteln, aber mit sehr verschiedenen Resultaten. Paternò nd Nasini[5]) finden für Benzol in verdünnten Lösungen J_2, in concentrirten rösseres Molecel, in Essigsäure Werthe zwischen J und J_2. Gautier und harpy[6]) meinen, bei braunen Lösungen sei J_4 vorhanden; das ändere sich

1) R. W. Wood, Phil. Mag. (5) **41**. p. 423–431 (1896).

2) E. Wiedemann, Sitzber. phys.-med. Soc. Erlangen 1887*; Wiedem. Ann. **42**. p. 299 01 (1890).

3) G. Krüss und E. Thiele, Zs. anorgan. Chem. **7**. p. 52–81 (1894).

4) Siehe Wiedem. Ann. **42**. p. 299—301 (1890).

5) E. Paternò und R. Nasini, Ber. Chem. Ges. **21**, 3. p. 2153–2155 (1888).

6) H. Gautier et G. Charpy, C. R. **110**. p. 189–191 (1890).

bis zu den violetten Lösungen zu J_4. Loeb[1]) erhält in braunen Lösungen J_4, in violetten J_2 bis J_3. Andererseits finden Beckmann[2]), Hertz[3]), Nernst[4]), Krüss und Thiele[5]) stets J_2. Letztere wollen freilich dieses Resultat nicht als absolut beweiskräftig anerkennen, sondern gelangen nach eingehender Discussion doch zu dem Schluss, die Moleculargrösse sei in den Lösungen verschieden. Daneben ist noch die Möglichkeit ins Auge gefasst worden, dass in den braunen Lösungen eine Verbindung des Lösungsmittels mit J vorliege, die ihr eigenes Spectrum hat, während in den violetten das Jod frei sei. Steigerung der Temperatur würde Dissociation bedingen und damit violett färben.[6]) Es sei noch darauf hingewiesen, dass Kastle[7]) in gleicher Weise die Färbung aller Jodverbindungen zu erklären versucht hat. Diese Ansicht wird namentlich von Lachmann[8]) vertreten: er findet bei der Untersuchung von 63 verschiedenen Lösungsmitteln, dass es nur zwei Farben gebe, die violette und die braune. Erstere trete in allen gesättigten Lösungsmitteln auf, letztere in ungesättigten; in diesen entstehe daher eine Verbindung eines Theiles des J mit dem Lösungsmittel.

227. 19. K. Eine dünne Schicht des Metalls lässt purpurfarbenes [12] oder blauviolettes [2] Licht durch, der Dampf sieht bei mässiger Temperatur grün, bei hoher violett aus [2]. Eine spectrale Beobachtung liefern fast gleichzeitig Roscoe und Schuster[9]) und Lockyer[10]). Letzterer sagt, bei niedriger Temperatur sei totale Absorption vorhanden, bei höherer nur Absorption im Roth und Blau, bei noch höherer verschwindet auch diese und es tritt eine eigenthümliche Erscheinung auf, die ich nicht verstehe, und die man im Original nachsehen möge.

Roscoe und Schuster erhitzen im Vacuum; die Dämpfe sind grün, zuerst tritt ein Bandenspectrum im Roth auf zwischen 6814 und 6275; dann erscheint eine zweite Bandengruppe 6059 bis 5901; endlich eine dritte 5860 bis 5667. Bei noch höherer Temperatur wird alles Roth absorbirt, im Grün liegt die dritte Bandengruppe. Auch Lockyer sieht die Banden.

Liveing und Dewar[11]) erhitzen K in einem vertical im Ofen stehenden Eisenrohr, in welches oben Wasserstoff eingeleitet wird: sie sehen weder die

1) W. Loeb, Zs. physik. Chem. **2**. p. 606—612 (1888).
2) E. Beckmann, Zs. physik. Chem. **5**. p. 76—82 (1890).
3) J. Hertz, Zs. physik. Chem. **6**. p. 358—359 (1890).
4) W. Nernst, Zs. physik. Chem. **6**. p. 16—36 (1890).
5) G. Krüss und E. Thiele, Zs. anorgan. Chem. **7** p. 52—81 (1894). Siehe auch E. Thiele, Zs. physik. Chem. **16**. p. 147—155 (1895).
6) Siehe W. W. Coblentz, Physik. Rev. **17**. p. 51—59 (1903).
7) J. H. Kastle, Chem. News. **82**. p. 90—91 (1900).
8) A. Lachmann, J. Amer. chem. soc. **25**. p. 50 (1903); auch Chem. News. **88**. p. 307—309 (1903).
9) H. E. Roscoe and A. Schuster, Proc. Roy. Soc. **22**. p. 362—364 (1874).
10) J. N. Lockyer, Proc. Roy. soc. **22**. p. 371—372, 372—374, 378—380 (1874). Phil. Mag. (4) **49**. p. 320—326 (1875).
11) G. D. Liveing and J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **27**. p. 132—136 (1878).

anden von Roscoe, noch die Erscheinung von Lockyer, sondern continuir-
che Absorption im Roth und ein Band bei 5730. Bei späteren Versuchen[1]
ird dies Band zwischen 5775 und 5700 gesehen, ferner schwache Absorp-
onsbänder bei 6100, 4850, 4645; zeitweise war aber alles Licht < 4850 ab-
rbirt. Bei Erhitzung im electrischen Ofen[2] tritt Linienabsorption auf: 7670,
700 und 4045, 4042.

228. 20. **Li.** In dünner Schicht soll Li braunrothes, die Dämpfe rothes
icht durchlassen [2]. Nach Angaben von Liveing und Dewar in den
en genannten Abhandlungen zeigen die Dämpfe bei mässiger Temperatur
einerlei besondere Absorption, bei hoher Temperatur aber tritt Absorption
ehrerer Linien auf.

229. 21. **Mg.** Es lässt in dünner Schicht graublaues Licht durch [17].
er Dampf ist grün [2].

230. 22. **Mn.** Der Dampf absorbirt im Roth und Blau, wobei Spuren
annelirter Banden sichtbar sind [10].

231. 23. **Na.** Das feste Metall ist nach Newth [12] grünblau durchsichtig,
ach Dudley [2] braungelb, der Dampf nach Dudley dicht über dem Siede-
unkt purpurroth, bei höherer Temperatur gelb. Diese Farbenänderung hängt
ach hier zusammen mit dem Uebergang von Banden- zu Linienabsorption. Nach
oscoe und Schuster[3] erscheinen zuerst Absorptionsbanden im Blau, 5150—4810,
ann im Roth und Gelb, 6668—6149, endlich solche von 6105—5999, die aber zum
heil von den sehr verbreiterten D-Linien verdeckt sind. Bei grosser Dicke
er Schicht ist Roth bis Grün und ein Theil vom Blau absorbirt, die D-Linien
nd das grüne Paar (5688—5682) sind stark verbreitert. Es ist eine kleine
eichnung und Messung der Kanten gegeben. Auch beim Na hat Lockyer
n der angeführten Stelle merkwürdige Erscheinungen beschrieben.

Auch Liveing und Dewar[4] sehen das Bandenspectrum; sie beschreiben
usführlich die Erscheinungen, die auftreten, wenn man von sehr dicker Dampf-
hicht, die gar nichts durchlässt, schwarz erscheint, zu allmählich dünnerer
bergeht. Dabei sehen sie ein Absorptionsband bei 5510. Bei höherer Tem-
ratur im elektrischen Ofen tritt nur Linienabsorption auf.

Wood[5] hat ausführliche Untersuchungen am Na-Dampf ausgeführt.
enn derselbe dünn ist, erscheinen Banden im Grün und Blau; wird er
chter, so wird hier alles absorbirt, dafür sind Banden im Roth und Gelb
chtbar; bei noch grösserer Dichte wird nur Grün durchgelassen, in dessen
itte aber ein Absorptionsstreif liegt, und Violett, wo Banden liegen. Das
tspricht sehr gut der Beschreibung von Liveing und Dewar, die auch
ellenlängen angeben: danach beginnt der violette Streif bei 4500, der Ab-

1) G. D. Liveing and J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **28**. p. 352—358 (1879).
2) G. D. Liveing and J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **28**. p. 367—372 (1879).
3) H. E. Roscoe and A. Schuster, Proc. Roy. Soc. **22**. p. 362—364 (1874).
4) G. D. Liveing and J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **27**. p. 132—136 (1878).
5) R. W. Wood, Proc. Roy. Soc. **69**. p. 157—171 (1901).

sorptionsstreif im Grünen ist 5510. — Auch Wiedemann und Ebert[1] beschreiben das Bandenspectrum.

Wood[2]) giebt Photographien des Bandenspectrums, welche die Banden in Linien aufgelöst zeigen, und Messungen.

232. 24. **Ni.** Festes Ni lässt nach Wright [17] graues Licht durch, nach Rathenau [13] graubraunes, der Dampf soll blaugrün sein [2], nach Lockyer und Roberts [10] absorbirt er blau.

233. 25. **P.** Phosphor lässt bekanntlich rothbraunes resp. gelbes Licht durch, der Dampf soll farblos sein [6]. Nach Lockyer [4] wird blau absorbirt; er ist nicht sicher, ob es sich um Banden handelt.

234. 26. **Pb.** Dies Metall lässt nach Faraday [3] braunes Licht durch, wird aber die Schicht gepresst, blaues, nach Wright [17] braunes oder olivengrünes. Der Dampf ist nach Dudley [2] blau, absorbirt nach Lockyer und Roberts [10] beide Enden des Spectrums, bei höherer Temperatur Alles.

235. 27. **Pd.** Nach Faraday [3] wird sepiabraunes, nach Pressung blaugraues Licht durchgelassen, nach Wright [17] rauchbraunes, nach Rizzo [14] grünes mit Purpur. Der Dampf lässt nach Dudley [2] Grün durch, er absorbirt nach Lockyer und Roberts [10] nur Blau.

236. 28. **Pt.** Für Platin liegen zahlreiche Angaben vor: nach Faraday [3] lässt es Braun oder Grau durch, nach Quincke[3]) Grau, nach Wright [17] Braungelb, Orange, nach Dudley [2] Purpur, nach Rathenau [13] Grau, nach Rizzo [14] grün. Dass es auch Wärmestrahlen durchlässt, fand schon Knoblauch [5]. Extinctionscoefficienten geben Wien [16] und Hagen und Rubens [4] zwischen 2.50 und 0.33 μ.

237. 29. **Rb.** Rb lässt nach Newth [12] Indigo durch.

238. 30. **S.** Es liegen mehrere interessante Beobachtungen, aber fast nur für den Dampf vor. Dale[4]) sagt, geschmolzener Schwefel lasse besonders Gelb durch; bei steigender Temperatur werde Braun durchgelassen, dann sei Violett absorbirt, beim Sieden werde nur Roth durchgelassen.

Erst in neuester Zeit hat Coblentz[5]) die Durchlässigkeit eines Schwefelkrystalls im Ultraroth untersucht. Eine Platte von 3.6 mm Dicke liess bei 1 μ etwa 16% durch. Die Durchlässigkeit steigt bis 7 μ auf 37%; dann folgt ein Absorptionsstreif zwischen 7 μ und 8.4 μ mit Absorptionsmaximum bei 7.9 μ, dann ein schwacher zweiter Absorptionsstreif bei 10.7 μ, ein dritter sehr starker zwischen 11.5—12.2 μ, worauf die Durchlässigkeit bis 14 μ wieder wächst.

Die erste Beobachtung über Dampf stammt von Brewster[6]): Violett

1) E. Wiedemann und H. Ebert, Verhandl. physikal. Ges. **16**. p. 37—40 (1897).
2) R. W. Wood and J. H. Moore, Astrophys. J. **18**. p. 94—111 (1903).
3) G. Quincke, Berl. Ber. 1863. p. 115—134.
4) T. P. Dale. Phil. Mag. (5) **27**. p. 50—60 (1889).
5) W. W. Coblentz, Physic. Rev. **19**. p. 89—97 (1904).
6) D. Brewster, Trans. Roy. Soc. Edinb., **12** III. p. 519—530 (1834); Phil. Mag. (3) **8**. p. 384—392 (1836).

‚erde stark absorbirt, mit steigender Temperatur oder Dicke der Schicht ücke die Absorption nach Roth hin. Erst Salet[1]) hat das Spectrum genauer ngesehen und gefunden, dass es sich um cannelirte Banden handelt, für welche r einige rohe Messungen giebt. Gernez[2]) beobachtet, dass das Spectrum eränderlich ist: bei geringer Temperatur ist continuirliche Absorption voranden, nur Roth bis C geht durch eine Röhre von 50 cm Länge. Bei höherer 'emperatur aber treten Banden von Gelb bis Violett auf. Das geschieht bei erselben Temperatur, wo ziemlich plötzlich eine Ausdehnung des Dampfes in 'olge des Zerfalls der Molecceln zu bemerken ist. Die gleiche Beobachtung acht Lockyer [8], ebenso Friedrichs[3]): Howe und Hamner[4]) theilen iit, S-Dampf sei bei der Siedetemperatur orangefarbig, werde mit steigender 'emperatur dunkler, bis 500° hin, dann wieder heller, so dass er bei 634° trohgelb sei. Dass das Absorptionsbandenspectrum identisch ist mit einem uch in Emission auftretenden hat zuerst Salet[5]) bemerkt. S in Schwefel- ohlenstoff gelöst giebt im Ultraroth bis zu 18 μ keine Absorption nach ulius[6]).

239. 31. **Sb.** Es liegen nur zwei Angaben von Lockyer für den)ampf vor, in der ersten [9] sagt er, es zeigten sich cannelirte Banden im 3lau; in der zweiten [10] wird dies als zweifelhaft bezeichnet, es sei wohl ontinuirliche Absorption.

240. 32. **Se.** Nach Dale[7]) absorbirt Se die kürzeren Wellen bis 530, ässt die längeren durch, nach van Assche[8]) wird nur 700 bis 650 durch- elassen. Nach Lockyer [10] giebt der Dampf cannelirte Banden. Nach Aartens[9]) absorbirt glasiges Se zwischen 660 und 214 alles. Eine genauere Intersuchung liefert Wood[10]), welcher die Extinctionscoefficienten zwischen 60 und 280 $\mu\mu$ ermittelt; für noch kürzere Wellen nimmt die Extinction och zu. Wood meint, dass eine ganze Reihe von Absorptionsstreifen voranden seien. Coblentz[11]) misst im Ultraroth: eine Schicht von 0,07 mm wischen Steinsalzplatten liess durch: bei 1 μ : 3%, bei 2 : 15%, bei 3 : 19%, ei 4 : 21%, bei 5 : 23%, bei 9 : 25%, bei 10 : 28%, bei 11 : 30%, bei 14 : 32%. 'om Dampfe berichten Lockyer und Roberts [10], dass er ein cannelirtes Absorptionsspectrum gebe. Das Spectrum zeigt nach Gernez[12]) unter 700°

1) G. Salet, C. R. **73**. p. 559–561 (1871).
2) D. Gernez, C. R. **74**. p. 803–805 (1872).
3) W. Friedrichs, Dissertation. Bonn 1905.
4) J. L. Howe und S. G. Hamner, Zs. physik. Chem. **36**. p. 116 (1901).
5) G. Salet, C. R. **74**. p. 865–866 (1872).
6) W. H. Julius, Verhandl. Akad. v. Vet. Amsterdam **1**, 1 (1892).
7) T. P. Dale, Phil. Mag. (5) **27**. p. 50–56 (1889).
8) F. von Assche, C. R. **97**. p. 838–840 (1883).
9) F. F. Martens, Verh. physik. Ges. **4**. p. 138–166 (1902).
10) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **3**. p. 607—622 (1902).
11) W. W. Coblentz, Physic. Rev. **19**. p. 89–97 (1904).
12) D. Gernez, C. R. **74**. p. 803—805, 1190–1192 (1972).

völlige Absorption ausser dem Roth, über 700 μ aber Banden, welche auch in Emission (nach Mulder[1]), Mitscherlich[2]) Salet[3]) bekannt sind.

241. 33. **Sn.** Faraday [3] findet, dass Sn braunes Licht durchlasse, nach Wright [17] ist es braungrau. Der Dampf soll blau sein [2], was nicht übereinstimmt mit Lockyer und Roberts [10], nach welchen grade Blau, schwächer auch Roth absorbirt werde.

242. 34. **Te.** Dünne Schichten des festen Metalls lassen purpurfarbiges Licht durch [17], der Dampf nach Gernez[4]) goldgelbes.

Gernez erhitzte Te in einem schwer schmelzbaren Glasrohr mit CO_2 und erhielt ein Bandenspectrum von Gelb bis Violett.

243. 35. **Tl.** Für Tl ist nur Linienabsorption durch die Dämpfe von Liveing und Dewar[5]) beobachtet.

244. 36. **Zn.** Nach Faraday [3] sind dünne Schichten braun bis blaugrau, nach Wright [17] graublau, der Dampf grünblau [3]. Nach Lockyer [9] zeigt er continuirliche Absorption im Blau

B. Absorption durch Gase und Dämpfe.

245. Dass die irdische Atmosphäre durchgehende Lichtstrahlen erheblich schwächt, d. h. absorbirt, lehrt jeder Blick auf einen Stern bei hohem und tiefem Stande am Himmel; dass die Absorption für verschiedene Wellenlängen verschieden gross ist, zeigt ebenso jeder Sonnenaufgang oder -Untergang. Für die Spectroscopie ist besonders wichtig die relativ starke Absorption der kurzen Wellenlängen, und dies ist auch das einzige Spectralgebiet, über welches wir wenigstens etwas informirt sind, besonders durch die Arbeiten von Cornu und von Schumann.

Während die irdischen Spectra sich bis etwa zu λ 2200 mit gewöhnlichen Platten photographiren lassen, bricht das Sonnenspectrum sehr plötzlich bei etwa λ 2930 ab; erheblich verlängerte Expositionszeit nützt sehr wenig. Dagegen zeigt sich deutlich eine Abhängigkeit der erreichbaren Grenze vom Sonnenstande, d. h. von der Dicke der durchlaufenen Schicht der Erdatmosphäre, und daraus erkennt man, dass in letzterer die Ursache für das Ende des Sonnenspectrums zu suchen ist[6]). So findet Cornu[7]) bei gleicher Expositionszeit folgende Grenzen:

Um $10^h\ 30^{min}$: 2955, $0^h\ 2^{min}$: 2950, $1^h\ 18^{min}$: 2955, $1^h\ 50^{min}$: 2970, $3^h\ 9^{min}$: 2990, $3^h\ 40^{min}$: 3045, $4^h\ 17^{min}$: 3045, $4^h\ 38^{min}$: 3070, $5^h\ 2^{min}$: 3120, $5^h\ 11^{min}$: 3150.

Diese Zahlen zeigen, dass, wenn man als Coordinaten die letzte erhaltene Wellenlänge λ und den log. des sin. der Sonnenhöhe h benutzt, sich eine

1) E. Mulder, J. f. pract. Chem. **91**. p. 111—113 (1864).
2) A. Mitscherlich, Pogg. Ann. **121**. p. 459—488 (1863).
3) G. Salet, C. R. **73**. p. 742—745 (1871).
4) D. Gernez, C. R. **74**. p. 1190—1192 (1872).
5) G. D. Liveing and J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **27**. p. 132—136 (1878).
6) A. Cornu, Étude du spectre solaire ultra-violet. C. R. **86** p. 101—104 (1878).
7) A. Cornu, Sur la limite ultra-violette du spectre solaire. C. R. **88**. p. 1101—1108 (1879).

grade Linie als Curve ergiebt. Cornu findet, dass sie sich darstellen lasse lurch die Gleichung:

$$\text{in } h = 0.49 \times 10^{0.036175(\lambda - 300)} \text{ oder } \sin h = 0.19 \times e^{-0.08330(\lambda - 300)}. \qquad (1)$$

vo die λ in $\mu\mu$ gemessen sind.

Cornu[1]) stellt sich nun die Frage, wie weit man die Grenze hinausschieben könne durch Aufsteigen über das Meeresniveau: Die Intensität der hotographischen Wirkung ist: $P = J_\lambda F(\lambda, t)$, also proportional der Intenität und einer Function der Wellenlänge und Expositionszeit t. Geht das Licht vorher durch eine Platte von der Dicke D mit der Durchlässigkeit A_λ, o wird die Intensität: $J'_\lambda = J_\lambda A_\lambda^D$; ist das Medium durch Ebenen begrenzt, nit welchen die Strahlen den ∢ h bilden, so ist $D = \frac{l}{\sin h}$, wo l die normale Dicke bedeutet. Besteht das Medium aus parallelen Schichten von verchiedener Dichte δ, so ist die äquivalente Dicke gegeben durch $l\delta_0 = \int \delta\, dz$ vo δ_0 die normale Dichte, etwa die an der Erdoberfläche, z die Höhe bedeutet. So wird

$$P = J_\lambda F_{(t, \lambda)} A_\lambda^{\frac{l}{\sin h}}. \qquad (2)$$

Nun ist oben durch Versuche für einen bestimmten Ort $(l = l_1)$ die Grenze $\lambda = w$ für verschiedene h ermittelt, wobei t constant $= T$. Setzt man diese Bezeichnungen in (2) ein und logarithmirt, so findet sich:

$$\log w = \log J_\lambda + \log F(T, \lambda) + \frac{l}{\sin h} \log A_\lambda.$$

Daraus folgt: $\frac{\sin h}{l} = \varphi(w, T, \lambda)$, da J_λ eine Function von λ ist. Da, ber der Versuch für einen Ort die Gleichung (1) ergab, so folgt,

$$\frac{\sin h}{l} = \frac{M e^{-m(\lambda - \lambda_0)}}{l_1} \qquad (3)$$

Nun ist l proportional dem Atmosphärendruck, $l = a p$, wo p mit der Höhe veränderlich ist nach der Gleichung $p = p_0 e^{-\frac{z}{z_0}}$. Daraus folgt:

$$\sin h = M e^{-m(\lambda - \lambda_0) - \frac{z - z_1}{z_0}}, \qquad (4)$$

'enn wir die Höhe des Beobachtungsortes mit z_1 bezeichnen.

Um zu finden, was man bei Aufsteigen gewinnt, braucht man nur den xponent von e constant zu setzen; dann folgt:

$$dz = -m z_0 d\lambda = -663.3\, d\lambda,$$

enn die Constanten eingesetzt werden, nämlich: $m = 0.0833$, $z_0 = 7963$ Meter

1) A. Cornu, Observation de la limite ultra-violette du spectre solaire à diverses altiles. C. R. **89**. p. 808—814 (1879). Sur l'absorption atmosphérique des radiations ultra-violettes. de Phys. **10**. p. 5—17 (1881).

(dies ist die barometrische Constante 18336 von Ramond, multiplicirt mit dem Modul der gewöhnlichen Logarithmen).

Es findet sich somit, dass man um 663.3 m aufsteigen muss, um das Sonnenspectrum um 1 $\mu\mu$ zu verlängern. Um diese Zahl zu prüfen, macht Cornu Aufnahmen in der Schweiz: auf dem Riffelhaus (2570 m) erreicht er λ 2932, in Viège (660 m) λ 2945; das giebt 2.2 $\mu\mu$ für 1910 m oder 868 m für 1 $\mu\mu$. Nun ist aber in obiger Rechnung der Werth von m aus Beobachtungen in der Ebene von Courtenet erhalten, während gleiche Beobachtungen für verschiedene Tageszeiten auf dem Riffelhaus ergaben

$$dz = -896.3\, d\lambda,$$

was in sehr guter Uebereinstimmung mit den gefundenen 868 m steht.

Später hat Simony Aufnahmen auf dem Pic von Teneriffa gemacht, die das Spectrum bis λ 2922 geben; daraus berechnet Cornu[1]) den Werth zu 821 bis 1358 m.

Alle diese Beobachtungen beweisen, dass die absorbirende Substanz in genau derselben Weise um die Erde vertheilt ist, wie die Luft nach dem Gesetz für die barometrische Höhenmessung[2]); dadurch wird ausgeschlossen, dass etwa Wasserdampf das absorbirende Medium sei; bei der Art seiner Vertheilung würde das Spectrum für je 287 m um 1 $\mu\mu$ zunehmen müssen. Cornu überzeugt sich auch experimentell, dass eine Schicht von 4 m Wasserdampf ohne Einfluss ist. Also die atmosphärische Luft, oder genauer gesagt, einer ihrer Bestandtheile bedingen das Ende des Sonnenspectrums.[3]) Hartley hat es wahrscheinlich gemacht, dass dieser Bestandtheil Ozon sei. Siehe § 259.

246. Die Gleichung (3) gestattet zu berechnen, wie dick die Luftschicht sein dürfe, wenn noch eine bestimmte Wellenlänge durchgelassen werden soll. Cornu[4]) findet, dass 10 m Luft λ 2118 als Grenze ergeben, 1 m Luft: λ 1842, 0.1 m : 1566. Die Zahlen beanspruchen keine Genauigkeit, sondern sollen nur die Grössenordnung angeben. Versuche an den Al-Linien 30(λ 1988), 31(λ 1930), 32(λ 1860) bestätigen denn auch einigermassen die Zahlen: bei 1 m Luftschicht zwischen Funke und Platte ist 30 die stärkste Linie, bei 0.25 m aber 32. Bei 4 m Luft war 32 unsichtbar, wurde bei Entfernen der Luft immer stärker, um schliesslich die stärkste Linie zu werden; 30 ändert sich dabei sehr wenig; man erkennt daraus, dass für einige Meter Luft wirklich etwa bei λ 190 $\mu\mu$ die Absorption scharf einsetzt. Uebrigens ist die Absorption nicht ganz so stark, als Cornu angiebt; ich selbst habe die Cu-Linie 194 bei etwa 14 m

1) A. Cornu, Sur la limite ultra-violette du spectre solaire, d'après des clichés obtenus par M. le Dr. O. Simony au sommet du pic de Ténériffe. C. R. **111**. p. 941—947 (1890).

2) A. Cornu, Sur la loi de répartition suivant l'altitude de la substance absorbant dans l'atmosphère les radiations solaires ultra-violettes. C. R. **90**. p. 940—946 (1880).

3) Aus ungenügenden Versuchen auf dem Dent du Midi (3180 m Höhe) meinte Soret schliessen zu müssen, dass nicht die Erdatmosphäre, sondern die Sonnenatmosphäre das Ende des Spectrums bedinge. Siehe Ann. chim. et phys. (5) **11**. p. 72—86 (1877).

4) A. Cornu, Sur l'absorption par l'atmosphère des radiations ultra-violettes. C. R. **88**. p. 1285—1290 (1879).

uft photographiren können. Andererseits zeigen die Untersuchungen von Schumann[1]), der sich nächst Cornu sehr eingehend mit der Absorption lurch Luft beschäftigt hat, dass die Absorption durch kürzere Wellenlängen iel stärker wächst, als Cornu gemeint hatte; schon 1 mm Luft absorbirt unter λ 165 Alles. Ich verdanke der Freundlichkeit von Dr. Schumann zwei Aufnahmen des Funkenspectrums des Al, aufgenommen mit einem Vacuumpparat und gemessenen Abständen des Funkens vor dem Spalt, also gemessenen Luftschichten. Das Spectrum hat etwa das durch Fig. 91 dargetellte Aussehen; die mit 1, 2, 3 bezeichneten Gruppen sind die oben erwähnten Linien Al 30, 31, 32; die weiteren Linien sind erst durch Schumann aufgefunden, die mit 8 bezeichnete hat etwa die Wellenlänge 165 $\mu\mu$. Die erste der Platten zeigt bei 1 mm Luft alle Linien 1 bis 8, bei 2 mm nur 1 bis 7,

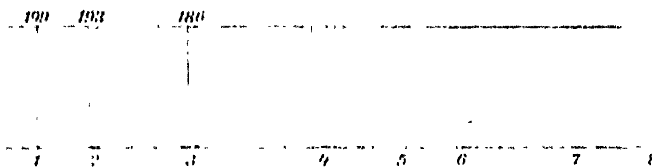


Fig. 91.

ei 5 mm 1 bis 6, bei 10 mm 1 bis 4. Die zweite Platte zeigt bei 1 mm alle Linien, bei 10 mm Luft 1 bis 4, bei 20 mm 1 bis 3, bei 30 mm ebenso; bei Linie 3 sieht man noch keine Schwächung.

Schumann[2]) hat in einer neuerdings erschienenen wichtigen Abhandlung mehrere Photographien veröffentlicht, welche die Absorption durch Luftchichten von 15 bis 0,05 mm Dicke zeigen. Er spricht hier die Ansicht aus, ass der Sauerstoff die Absorption an dieser Stelle des Spectrums bedingt, während Stickstoff noch für viel kürzere Wellenlängen durchsichtig ist.

Kreusler[3]) hat mit seiner photoelectrischen Methode (§ 31) die Absorpionsconstanten der Luft für λ 186 zu messen versucht. Eine Röhre von 20 cm Länge absorbirte 8,8%, woraus sich die Constante zu 0,00147 ergiebt; bei λ 93 konnte Absorption nicht mehr sicher nachgewiesen werden.

247. Während wir so über die Absorption der kürzesten Wellen wenigstens inigermassen orientirt sind, fehlt für den sichtbaren Theil des Spectrums noch lles. Das ist um so auffallender, als die Astronomen die Zahlen viel ge-

1) V. Schumann, Ueber ein bisher unbekanntes Lichtgebiet von grosser photographiher Energie. Photogr. Rundschau 1892. Ueber die Photographie des Gitterspectrums bis zur Vellenlänge 1000 A. E. im luftleeren Raum. Photogr. Rundschau 1892, Heft 11. — Ueber die hotographie der Lichtstrahlen kleinster Wellenlänge. Wien. Ber. **102**, IIa. p. 415—475, 625—4 (1893). Siehe auch Wien. Anzeigen. **9**. p. 24—30, 121—122 (1895); Chem. News. **71**. p. 118 8—249 (1895).

2) V. Schumann, On the absorption and emission of air and its ingredients for light wave-lengths from 250 $\mu\mu$ to 100 $\mu\mu$. Smithson. Contrib. **29**. Nr. 1413 (1903).

3) H. Kreusler, Ueber den photoelectrischen Effect in der Nähe des Funkenpotentials nd eine hierauf beruhende Methode zur Photometrie des ultravioletten Lichtes. Inaug.-Dissert. erlin 1901 bei G. Schade; auch Drudes Ann. **6**. p. 398—423 (1901).

brauchen und sie daher oft bestimmt worden sind. Aber die Astronomen haben in einer der gewöhnlichen astronomischen Exactheit merkwürdig widersprechenden Art stets nur mit einem mittleren Absorptionscoefficienten gerechnet, was natürlich ganz falsch ist.

Es scheint, als hätten wir bei der Absorption durch die Luft mit zwei Arten der Absorption zu thun: mit einer selectiven, sich nur auf einzelne bestimmte Wellenlängen erstreckenden, und mit einer continuirlichen, die im Ultraroth schwach beginnend, nach kürzeren Wellen hin immer mehr anwächst, und deren Ende wir eben besprochen haben. Die erste Absorption wird durch O, H_2O, CO_2 hervorgebracht, sie liefert die terrestrischen Linien; der Ursprung der zweiten ist noch nicht genügend aufgeklärt, doch scheint es, als ob besonders O und Ozon das wirksame Agens sei. Beide Arten von Absorption werden den mittleren Absorptionscoefficienten variabel machen müssen: Die selective Absorption ist so stark, dass sie schon in dünnen Schichten die betreffenden Strahlen völlig beseitigt hat. Bei zunehmender Dicke der Schicht wird daher der dafür geltende Absorptionscoefficient scheinbar immer kleiner werden.[1] Langley[2] zeigt leicht, dass auch für die andere Art der Absorption der mittlere Absorptionscoefficient immer zu klein wird, desto unrichtiger, je grösser die Dicke der absorbirenden Schicht und je grösser der Unterschied der Absorptionscoefficienten für die verschiedenen Theile des Spectrums ist. Nach Langleys Meinung kann die Absorption in der Erdatmosphäre für Sonnenstrahlung etwa doppelt so gross sein, als sie gewöhnlich angenommen wird.

Gegen die theoretischen Ausführungen Langleys konnte nichts eingewendet werden; dagegen ist von verschiedenen Seiten[3] angegeben worden, dass practisch die von den Astronomen begangenen Fehler zu vernachlässigen seien. Das könnte nur darauf beruhen, dass sie allein relative Bestimmungen ausführen; Pickering[4] aber giebt an, dass systematische Fehler beobachtet seien, welche in der zu erwartenden Richtung liegen.

Ich will auf diese Streitfrage nicht näher eingehen[5], sondern nur noch einige Zahlenangaben für die mittlere Durchlässigkeit anführen. Die Zahlen

1) Siehe dazu auch J. D. Forbes, On the transparency of the atmosphere and the law of extinction of the solar rays in passing through it. Phil. Trans. 1842. II. p. 225—273. A. Crova, Mesure de l'intensité calorifique des radiations solaires et de leur absorption par l'atmosphère terrestre. J. de Phys. 5. p. 361—366 (1876).

2) S. P. Langley, On the amount of the atmospheric absoption. Amer. J. (3) 28. p. 163—180 (1884); auch Phil. Mag. (5) 18. p. 289—307. (1884).

3) Z. B. C. Michalke, Untersuchungen über die Extinction des Sonnenlichtes in der Atmosphäre. Astron. Nachr. 113. p. 33—41 (1886). W. de W. Abney, Transmission of sunlight through the atmosphere. Phil. Trans. 178. A. p. 251—283 (1887). G. Müller, Photometrische und spectroscopische Beobachtungen angestellt auf dem Gipfel des Säntis. Publ. Astrophys. Observ. Potsdam. 8. p. 1—101 (1891).

4) Siehe bei S. P. Langley, Researches on solar heat ands its absorption by the earth's atmosphere. Profess. pag. sign. serv. 15. Washington 1884. Siehe pag. 156.

5) Siehe noch S. P. Langley, Sunlight and the earth's atmosphere. Nat. 32. p. 17—20, 40—43 (1885); Sunlight colours. Nat. 36. p. 76 (1887).

geben also den Bruchtheil des Lichtes, der bei senkrechter Incidenz durch die Atmosphäre geht:

Bouguer	0.812	Pritchard (Oxford)	0.791
Seidel (München)	0.791	Wolff (Bonn)	0.806
Stampfer (Wien)	0.821	Müller (Potsdam)	0.825
Langley (Aetna)	0.89	Müller (Säntis)	0.879
Pritchard (Kairo)	0.843		

Der erste, der die Farbe berücksichtigt hat, scheint Wild[1]) gewesen zu sein: er fand, dass Licht, welches durch rothes Glas gegangen, schwächer absorbirt werde, als welches durch blaues gegangen. Dann haben wir zwei Messungsreihen, die spectral gemacht sind, die eine durch Langley,[2]) mit Hülfe des Bolometers, die zweite durch Müller[3]) photometrisch. Beide Reihen weichen sehr erheblich von einander ab: Langley giebt für die Durchlässigkeit:

λ	358	383	416	440	468	550	615	781	870	1010	1200	1500	2290 μμ
a	0.419	0.531	0.600	0.636	0.677	0.731	0.781	0.811	0.871	0.891	0.905	0.919	0.926

Müller giebt folgende Zahlen:

λ	442	462	486	511	550	581	598	616	666
a	0.690	0.738	0.770	0.790	0.812	0.829	0.830	0.846	0.881
a	0.639	0.667	0.692	0.719	0.731	0.763	0.773	0.781	0.802

In der dritten Zeile stehen die Werthe von Langley, welche Müller für die von ihm beobachteten Wellenlängen aus obigen Zahlen interpolirt hat. Müller sagt, die beiden Beobachtungsreihen stimmten wenigstens dem Gang nach sehr gut mit einander überein; ich kann das nicht finden. Construirt man die Curven, so sieht man, dass sie sich etwa zwischen λ 420 und λ 440 schneiden würden, d. h. nach Müller nimmt die Absorption für kurze Wellen sehr viel stärker zu, als nach Langley. Letzterer hat übrigens schon vorher eine andere Beobachtungsreihe gemacht, die er aber für schlechter hält; sie weicht noch viel mehr von Langleys zweiter oder gar von Müllers Reihe ab, indem sie sehr viel stärkere Absorption ergiebt. Die Zahlen sind:

λ	375	400	450	500	600	700	800	900	1000
a	0.392	0.420	0.485	0.541	0.636	0.705	0.763	0.794	0.799

Bei dieser Sachlage wird man sagen müssen, dass die Absorption der Erdatmosphäre als Function der Wellenlänge noch unbekannt ist.

1) H. Wild, Ueber die Lichtabsorption der Luft. Pogg. Ann. **134**. p. 568–583 (1868). Siehe auch Pogg. Ann. **135**. p. 99–114 (1868).

2) S. P. Langley, Researches on solar heat and its absorption by the earth's atmosphere. Profess. pap. sign. service **15**. 1884. Siehe pag. 151 und 25.

3) G. Müller, Untersuchungen über die Helligkeitsänderungen in verschiedenen Theilen des Sonnenspectrums bei abnehmender Höhe der Sonne über dem Horizont. Astr. Nach. **103**. Nr. 2464. p. 241–252 (1882). Siehe auch: Publ. Astrophys. Observ. Potsdam. **8**. p. 7 (1891).

248. Während bei der atmosphärischen Luft die Absorption mit kürzeren Wellen zunimmt, und hier wenigstens eine continuirliche zu sein scheint, verhält sich ein regelmässiger Begleiter der Luft, der Wasserdampf, entgegengesetzt: seine Absorption scheint rein selectiv zu sein und im Wesentlichen auf das rothe Ende des Spectrums beschränkt. In der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts hat sich ein interessanter Kampf zwischen zwei hervorragenden Experimentatoren abgespielt: Magnus behauptete, der Wasserdampf absorbire so gut wie gar nichts von Wärmestrahlen, Tyndall dagegen fand sehr starke Absorption. Trotz immer wieder variirter Versuche blieb jeder bei seiner Meinung. Dann betheiligten sich auch noch eine ganze Anzahl anderer Physiker an der Frage, äusserten sich meist im Sinne Tyndalls, zum Theil aber auch ihm entgegen. Heute wissen wir ganz genau, nicht nur, dass der Wasserdampf absorbirt, sondern auch welche Wellenlängen, und angenähert, wie viel in jeder Region. Der Streit hat also für uns nur noch historisches Interesse; da er ferner gar nicht mit spectraler Zerlegung der Strahlen geführt worden ist, so will ich mich damit begnügen, hier die gesammte Litteratur für die Absorption der Wärme durch Wasserdampf zusammenzustellen.

G. Magnus, Ueber den Durchgang der Wärmestrahlen durch Gase. Berl. Ber. 1861. p. 246—260. — Ueber die Verbreitung der Wärme in den Gasen. Pogg. Ann. **112**. p. 497—518 (1861). — Ueber den Durchgang der Wärmestrahlen durch feuchte Luft und über die hygroscopischen Eigenschaften des Steinsalzes. Berl. Ber. 1861 p. 1128—1132, auch Pogg. Ann. **114**. p. 635—639 (1861). — Ueber die Absorption der Wärme durch feuchte Luft. Berl. Ber. 1862. p. 572—574. — Ueber die Diathermansie trockener und feuchter Luft. Berl. Ber. 1863. p. 149—159, auch Pogg. Ann. **118**. p. 575—588 (1863). — Ueber den Einfluss der Condensation bei Versuchen über Diathermansie. Pogg. Ann. **121**. p. 186—188. — Ueber den Einfluss der Absorption der Wärme auf die Bildung des Thaus. Berl. Ber. 1866. p. 73—83, auch Pogg. Ann. **127**. p. 613—624 (1866). — Ueber den Einfluss der Vaporhäsion bei Versuchen über Absorption der Wärme. Pogg. Ann. **130**. p. 207—226 (1867).

J. Tyndall, Note on the transmission of radiant heat through gaseous bodies. Proc. Roy. Soc. **10**. p. 37—39 (1860). — On the absorption and radiation of heat by gaseous matter. Proc. Roy. Soc. **11**. p. 558—561 (1861). — Remarks on radiation and absorption. Phil. Mag. (4) **22**. p. 377—378 (1861). — On the absorption and radiation of heat by gases and vapours, and on the physical connexion of radiation, absorption and conduction. Phil. Trans. 1861. p. 1—36. — Remarks on recent researches on radiant heat. Phil. Mag. (4) **23**. p. 252—266. (1862). On the absorption and radiation of heat by gaseous matter. Second memoir. Phil. Trans. 1862. p. 59—98. — On the relation of heat to aqueous vapour. Third memoir. Phil. Trans. 1863. p. 1—12. — On the absorption and radiation of heat by gaseous and liquid matter. Fourth memoir. Phil. Trans. 1864. p. 201—225. — On the passage of radiant heat through dry and humid air. Phil. Mag. (4). **26**. p. 44—51 (1863). — Contributions to molecular physics; being the fifth memoir of researches on radiant heat. Phil. Trans. **154**. p. 327—368 (1864). — Remarks on the paper of Prof. Magnus: „On the influence of the absorption of heat on the formation of dew.“ Phil. Mag. (4). **32**. p. 118—120 (1866). — Note on Prof. Magnus paper: „On the influence of the adhesion of vapour in experiments on the absorption of heat.“ Phil. Mag. (4). **33**. p. 425 (1867). — On Buffs experiments on the diathermancy of air. Proc. Roy. Soc. **30**. p. 10—20 (1879). — Action of an intermittant beam of radiant heat upon gaseous matter. Proc. Roy. Soc. **31**. p. 307—317 (1881). — Further experiments on the action of an intermittant beam of radiant heat on gaseous matter. Thermometric measurements. Proc. Roy. Soc. **31**. p. 478—479 (1881). — Action of free molecules on radiant heat, and its conversion thereby into sound. Phil. Trans. **173**. p. 291—354 (1882). — Note on the terrestrial radiation. Proc. Roy. Soc. **35**. p. 21—25 (1883).

H. Wild, Ueber die Absorption der strahlenden Wärme durch trockne und durch feuchte Luft. Pogg. Ann. **129.** p. 57—77 (1866).

P. M. Garibaldi, Le radiazioni nei loro rapporti col vapore d'acqua e altri corpi gassosi e distribuzione delle radiazioni oscure e luminose nello spettro del platino incandescente. Nuovo Cim. (2) **3.** p. 231—253 (1870).

J. L. Hoorweg, Ueber die Diathermansie von feuchter Luft. Pogg. Ann. **155.** p. 385—402 (1875).

H. Buff, Ueber die Fähigkeit der Luft und des Wasserstoffgases, die Wärme zu leiten und deren Strahlen durchzulassen. Pogg. Ann. **158.** p. 177—213 (1876).

H. Haga, Ueber die Absorption der strahlenden Wärme durch Wasserdampf. Inaug.-Dissert. Leiden 1876*; Pogg. Ann. **160.** p. 31—55 (1877); J. de phys. **6.** p. 21—28 (1877).

S. A. Hill, On the constituent of the atmosphere which absorbs radiant heat. Proc Roy. Soc. **33.** p. 216—226, 435—437 (1881).

E. Lecher und F. Pernter, Ueber die Absorption dunkler Wärmestrahlen in Gasen und Dämpfen. Wien. Ber. **82.** II. p. 265—302 (1880); Wied. Ann. **12.** p. 180—201.

E. Lecher, Ueber die Absorption der Sonnenstrahlung durch die Kohlensäure unserer Atmosphäre. Wien. Ber. **82.** II. p. 851—863 (1880).

W. C. Röntgen, Ueber Töne, welche durch intermittirende Bestrahlung eines Gases entstehen. Wied. Ann. **12** p. 155—159 (1881). Neue Versuche über die Absorption von Wärme durch Wasserdampf. Wied. Ann. **23.** p. 1—49, 259—298 (1884).

H. Heine, Ueber die Absorption der Wärme durch Gase und eine darauf beruhende Methode zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der atmosphärischen Luft. Wiedem. Ann **16.** p. 441—481 (1882).

Mac Gregor, On the absorption of low radiant heat by gaseous bodies. Proc. R. Soc. Edinb. **12.** p. 24—45 (1882).

G. Neumayer, On aqueous vapour and terrestrial radiation. Phil. Mag. (4) **31.** p. 510—515 (1886).

249. Dass ein Theil der im Sonnenspectrum auftretenden Linien von der Erdatmosphäre hervorgebracht wird, haben zuerst Brewster und Gladstone[1]) gezeigt; es gelang ihnen aber nicht zu finden, welche Bestandtheile diese sogenannten atmosphärischen oder terrestrischen oder tellurischen Banden hervorbringen. Secchi[2]) sprach zuerst aus, dass er nach vielen Bemühungen gefunden habe, dass der Wasserdampf einen grossen Theil, vielleicht alle bedinge; man erkenne das daran, dass an sehr trockenen Tagen die Banden relativ schwach seien, wenn Scirocco wehe, stark; jedenfalls sei daher „la vapeur aqueuse" „la cause principale; il serait difficile d'en indiquer une autre". Er habe dieselben Banden auch in den Atmosphären der Planeten gefunden, auch in einigen Sternspectren seien sehr ähnliche Banden sichtbar. Janssen[3]) hatte vorher gefunden, dass diese Banden noch in Linien auflösbar[4]) seien. Er bestreitet jetzt sehr lebhaft die Richtigkeit der Secchischen Erklärung:

1) Siehe dies Werk Bd. I p. 47—52.

2) A. Secchi, Note sur les spectres prismatiques des corps célestes. C. R. **57.** p. 71—75 (1863).

3) J. Janssen, Remarques à l'occasion d'une communication du P. Secchi sur les spectres prismatiques des corps célestes. C. R. **57.** p. 215—217 (1863).

4) Diese Auflösung der terrestrischen Banden in Linien stammt übrigens auch nicht von Janssen, sondern ist zuerst C. P. Smyth gelungen: Astronomical experiment on the peak of Teneriffe, carried out under the sanction of the lords commissioners of the admiralty. Phil. Trans. 1858, II. p 465—533; siehe auch Edinb. Astron. Observ. **13.** p. R 116—R 121 (1871).

„Si cette conclusion était légitime, il y aurait là un fait très-important acquis à la science; mais malheureusement elle est en contradiction avec les observations les mieux conduites et les plus sainement interprétés.“ Die Dunkelheit der terrestrischen Linien hänge ausschliesslich von der Höhe der Sonne über dem Horizont ab; Anwesenheit von Wolken oder „vapeurs nuageuses“ mache sie nicht stärker, sondern schwäche ihre Sichtbarkeit. „Il resulte de tout ceci, que la vapeur d'eau, dans cette état physique particulier où elle constitue les nuages et les vapeurs atmosphériques, ne saurait être invoquée comme la cause des raies telluriques du spectre solaire, et dès lors, les conclusions que le P. Secchi en tire ne peuvent être considérées comme fondées.“ Die Banden seien Haufen von Linien, „pouvant caractériser les corps les plus divers“. — Auch Volpicelli[1]) stimmt in diesen Angriff gegen Secchi ein; weder habe eine 2 m lange Röhre, die mit Wasserdampf gesättigte Luft enthielt, die Banden verstärkt, noch eine Knallgasflamme, die doch sicher viel Wasserdampf enthalte. Secchi[2]) bleibt indessen bei seiner Ansicht, die er durch Anwendung eines grösseren Spectralapparates noch bekräftigt.

Nun macht Janssen[3]) plötzlich eine vollkommene Schwenkung; er beobachtet, dass von der Spitze des Faulhorn die terrestrischen Linien schwächer erscheinen, namentlich die Gruppe bei B, zwischen B und a und a selbst. Aber er greift Secchi noch weiter an, indem er sagt: „La vapeur d'eau à l'état de nuages ou de vapeurs atmosphériques ne parait point agir, mais c'est la vapeur d'eau à l'état de fluide élastique qui a une part importante dans la production des raies telluriques du spectre solaire.“ In den zahlreichen weiteren Publicationen stellt sich nun Janssen als den Entdecker der Wirkung des Wasserdampfes hin[4]), erweitert aber auch unsere Kenntnisse über seine Absorption erheblich. Er[5]) macht den interessanten Versuch, an einem Ufer des Genfer Sees einen Scheiterhaufen entzünden zu lassen und ihn von der gegenüberliegenden Küste, in 21 Kilometer Entfernung, spectroscopisch zu beobachten; da seien dann die meisten terrestrischen Gruppen deutlich sichtbar gewesen. Ferner lässt er durch eine 10 m lange, mit Wasserdampf gefüllte Röhre helles Licht gehen; die Banden erscheinen nicht; wohl aber gelingt das bei einer 37 m langen Röhre, die mit Dampf von 7 Atmosphären Spannung gefüllt wurde. Nach diesen Versuchen sollen zum Wasserdampf gehören: die

1) P. Volpicelli, Recherches d'analyse spectrale. C. R. **57**. p. 571—574 (1863).

2) A. Secchi, Sur les raies atmosphériques des planètes. C. R. **59**. p. 182—185 (1864); Sur l'influence de l'atmosphère sur les raies du spectre et sur la constitution du soleil. C. R. **60**. p. 379—383 (1864). Atti acad. Lincei **18**. p. 40 (1864). Siehe auch noch A. Secchi, Mem. soc. spettr. Ital. **3**. p. 113—116 (1874).

3) J. Janssen, Mémoire sur les raies telluriques du spectre solaire. C. R. **60**. p. 213—216 (1864).

4) In dieser Zeit äussert sich auch J. P. Cooke für den Ursprung der Linien von Wasserdampf: Americ. J. **41**. p. 178—187 (1866).

5) J. Janssen, Sur le spectre de la vapeur d'eau. C. R. **63**. p. 289—294 (1866). L'Institut **36**, I. p. 30—32 (1868). Rep. Brit. Ass. 1869, Not. & Abstr. p. 67—68.

ruppe a[1]) von Fraunhofer, die Gruppe B (wenigstens zum grössten Theil), ie Gruppe bei C und zwei Gruppen zwischen C und D.

Dagegen tritt Angström[2]) auf. Er habe bei —27° das Sonnenspectrum eobachtet; dabei seien die Gruppen bei D, von C bis a, zwischen a und B ist vollständig verschwunden gewesen, sie rührten also von Wasserdampf her, icht aber die drei Gruppen A, B und eine zwischen B und C, welche Brewter mit C_1 bezeichnet hatte; sie seien eher stärker gewesen, rührten also on einem anderen Bestandtheil der Atmosphäre her, vielleicht von Kohlensäure.

In der That hat sich später herausgestellt, dass gerade diese Banden icht von Wasserdampf, sondern von Sauerstoff erzeugt werden. Ob alle brigen terrestrischen Linien von Wasserdampf erzeugt werden, ist bis heute och nicht bekannt, doch haben wir auch keine Kennzeichen dafür, dass das icht der Fall wäre.

Von Janssen[3]) liegen noch zahlreiche Veröffentlichungen vor, die inessen sämmtlich nichts Neues bringen; nur eine kleine recht unvollkommene eichnung des terrestrischen Spectrums wird noch gegeben; auch schliesst sich anssen jetzt Secchi darin an, dass die Banden sowohl in Planeten als in nigen Sternen sichtbar seien.

250. Aus neuerer Zeit haben wir mehrere sehr eingehende Untersuchungen ber die terrestrischen Linien. Den Anfang macht Cornu[4]), indem er das onnenspectrum zwischen 6026 und 5871 bei verschiedenem Sonnenstande, verhiedener Temperatur und Feuchtigkeitsgehalt zeichnet und die Intensität der rrestrischen Linien mit Hülfe der unverändert bleibenden metallischen Linien t schätzen sucht. Diese Gruppe bei D ist von Piazzi Smyth Regenbande nannt worden, die meisten ihrer Linien gehören sicher dem Wasserdampf n. Später hat Cornu[5]) eine ausgezeichnete Untersuchung über die Banden , B, α ausgeführt; sie gehören dem irdischen Sauerstoff an, interessiren uns aher an dieser Stelle nicht. Endlich hat Cornu[6]) durch Beobachtung eines

1) Im Original steht A; dies wird aber als Druckfehler verbessert in a. C. R. **63**. p. 111.

2) A. J. Angström, Remarques sur quelques raies du spectre solaire. C. R. **63**. p. 647 9 (1866); dazu die Antwort von Janssen C. R. **63**. p. 728—730 (1866).

3) J. Janssen, Étude sur les raies telluriques du spectre solaire. Ann. chim. et phys.) **23**. p. 274 299 (1871). Sur le spectre de la vapeur d'eau Ann. chim. et phys. (4) **24**. 215 217 (1871). Remarques sur le spectre de la vapeur d'eau à l'occasion du voyage aéroatique de MM. Crocé-Spinelli et Sivel. C. R. **78**. p. 995 (1874). Note sur les raies telluriques le spectre de la vapeur d'eau. C. R. **95**. p. 885 890 (1882). Siehe ferner: L'Institut **35**, p. 228 229 (1867); C. R. **68**. p. 1545 1546 (1869); Bull. Soc. Philom. **6**. p. 57 58 (1869).

4) A. Cornu, Sur l'observation comparative des raies telluriques et métalliques, comme oyen d'évaluer les pouvoirs absorbants de l'atmosphère. C. R. **95**. p. 801 -806 (1882), J. de ys. (2) **2**. p. 58 63 (1883). — Sur les raies telluriques, qu'on observe dans le spectre solaire ı voisinage des raies D. J. éc. polyt. **53**. p. 175--212 (1883).

5) A. Cornu, Étude spectrale du groupe des raies telluriques nommé α par Angström. R. **98**. p. 169 176 (1884), J. de Phys. (2) **3**. p. 109 117 (1884); Étude des bandes telluriques B et A du spectre solaire. Ann. chim. et phys. (6) **7**. p. 5 102 (1886).

6) A. Cornu, The atmospheric absorption of the visible rays, determined from spectroopic observations of the Eiffel tower electric lights in 1889. Astroph. J. **13**. p. 142—148 (1901).

starken electrischen Lichtes auf dem Eiffelthurm nachgewiesen, dass alle terrestrischen Linien an irdischen Lichtquellen durch die Erdatmosphäre in einer Schicht von 4530 m erzeugt werden können.[1])

Dann hat Thollon[2]) mit Hülfe mehrerer Schwefelkohlenstoffprismen eine bis dahin nicht erreichte Zeichnung des Sonnenspectrums angefertigt. Die Sonne ist bei hohem, mittlerem und tiefem Stande beobachtet, bei feuchtem und trockenem Wetter, so dass sich die terrestrischen Linien, bis zu einem gewissen Grade auch ihr Ursprung, erkennen lassen. Uebrigens scheint Thollon[3]) nur Sauerstoff und Wasserdampf als wirksam zu betrachten, in Uebereinstimmung mit den meisten anderen Beobachtern. Leider sind die Angaben nicht in Wellenlängen, sondern nach einer willkürlichen Scala gemacht; wenn auch mit Hülfe des Rowlandschen Atlas und seiner Tabelle des Sonnenspectrums die Umrechnung der Thollonschen Beobachtungen heute nicht schwierig wäre — ich habe einzelne Theile so ausgewerthet —, so ist die Arbeit doch ziemlich bedeutend, und sie ist jedenfalls nicht gemacht worden

Becker[4]) hat mit Hülfe von Gittern das Spectrum bei verschiedenen atmosphärischen Bedingungen beobachtet und die terrestrischen Linien herausgesucht. Seine Beobachtungen erstrecken sich von 6020 bis 4981. Kurz darauf hat Müller[5]) auf dem Säntis einige wenige Linien aus drei der terrestrischen Gruppen ausgeschieden: es sind im Ganzen nur etwa 200 Linien, während z. B. Becker 805 giebt, Thollon 1400 und Rowland noch weit mehr. Das am meisten durchgearbeitete Material findet sich in dem Verzeichniss sämmtlicher Sonnenlinien, welches Rowland[6]) veröffentlicht hat. Unter den terrestrischen Linien unterscheidet Rowland drei Arten: 1. die zu Sauerstoff gehören, 2. die sicher vom Wasserdampf herrühren, endlich 3. solche, die vielleicht auch dem Wasserdampf ihren Ursprung verdanken, bei welchen aber Rowland dessen nicht sicher ist; er bezeichnet sie mit A. (Sie können vielleicht zu Ozon gehören.)

1) Die Untersuchung Cornus ist 1889 ausgeführt; kurz vorher hat Janssen auch im Licht des Eiffelthurms aus 7700 m Entfernung terrestrische Linien gesehen. Siehe C. R. **108**. p. 1035—1037 (1889). Schon 1881 hat Egoroff in Finnland am Meeresufer bei grosser Kälte ähnliche Beobachtungen unter Vergleichung des Feuchtigkeitsgehaltes ausgeführt. Nach ihm ist die Gruppe a bei kleinstem Wassergehalt sichtbar. Siehe C. R. **93**. p. 385—387 (1881), auch C. R. **95**. p. 447—449 (1882).

2) L. Thollon, Nouveau dessin du spectre solaire. C. R. **101**. p. 565—567 (1885); Bull. astron. **3**. p. 330—343 (1886). Ann. Observ. de Nice **3**. p. A 1—A 111 (1890) mit Atlas von 17 Tafeln. Siehe auch noch C. R. **91**. p. 520—522 (1880); J. de phys. (2) **3**. p. 5—11, 421—427 (1884).

3) L. Thollon, Nouveau dessin du spectre solaire. C. R. **101**. p. 565—567 (1885).

4) L. Becker, The solar spectrum at medium and low altitudes. Observations of the region between wave-lengths 6024 and 4861 Å. U. Trans. Roy. Soc. Edinb. **36**. I. p. 99—210 (1890).

5) G. Müller, Photometrische und spectroscopische Beobachtungen, angestellt auf dem Gipfel des Säntis. Publ. Astrophys. Obs. Potsdam **8**. p. 1—101 (1891).

6) H. A. Rowland, Preliminary table of solar spectrum wave-lengths. Astrophys. J. **1**—**6** (1895—1897). Auch als Buch, Chicago, University press 1898, 8°, 392 pp.

251. Die meisten Beobachter haben, zum Theil nach dem Vorbild von 'raunhofer und namentlich von Brewster, die Linien in Gruppen getheilt; 'h will diese Gruppen mit dem Gesammtergebniss aller Beobachtungen hier usammenstellen:

1. Gruppe A gehört sicher zum Sauerstoff.

2. Gruppe a nach der Bezeichnung von Fraunhofer. Sie reicht nach 'hollon von 745 bis 716 und rührt wohl sicher vom Wasserdampf her. Row-ınd giebt nur das Stück von 7327 bis zum Ende bei 7161, bezeichnet alle .inien mit A.

3. Gruppe B, nach Thollon zwischen 716 und 687, nach Rowland wischen 7161 und 6867. Hierin liegt die Sauerstoffbande 6960 bis 6867, ausser-em aber auch Linien des Wasserdampfs, nach Rowland auch Linien A.

4. Gruppe bei C, nach Thollon zwischen 660 und 646 und zu Wasser ehörig, nach Rowland zwischen 6602 und 6133, hauptsächlich zu Wasser-ımpf gehörend, aber auch einige A-Linien enthaltend. Müller hat Messungen wischen 658 und 646.

5. Gruppe α, nach Thollon 635 bis 628, nach Rowland 6350 bis 6267, ıch Müller 630 bis 625. Die Mehrzahl der Linien stammt vom Sauerstoff, ›ch geben sowohl Thollon als Rowland auch Wasserdampflinien.[1].

6. Die Gruppe bei D, das Regenband, nach Thollon 597 bis 585, nach ecker 6020 bis 5840, nach Müller 599 bis 585, nach Cornu 6026 bis 5871, ıch Rowland 6154 bis 585. Nur Letzterer nimmt ausser Wasserdampf auch an.

7. Gruppe 584 bis 578 nach Becker, 583 bis 579 nach Rowland; die ›rigen kennen diese Gruppe nicht, sie gehört zu Sauerstoff, nach Rowland ıch zu A. Die Gruppe wird neuerdings als zu Sauerstoff gehörig , α' ›nannt.

8. Gruppe δ von Brewster, 578 bis 567 nach Thollon, 578 bis 566 ıch Becker, 578 bis 5670 nach Rowland, gehört nach Letzterem zu A.

9. Gruppe ζ von Brewster, 548 bis 542 nach Thollon, 5538 bis 5386 ıch Becker, 5478 bis 5420 nach Rowland, der hier nur einige wenige inien führt und zu A rechnet.

10. Gruppe α'', nach Lester[2]) zwischen 5396 und 5377, von Sauerstoff rrührend.

11. Gruppe ι von Brewster, nach Becker, der allein sie giebt, von 11 bis 1981.

Von diesen Gruppen gehören wahrscheinlich ausschliesslich zu Wasser-mpf: 2, 4, 6, 8, 9, 11, ferner Theile von 3 und 5. Ob wir regellose Gruppen n Linien oder gesetzmässig gebaute Banden vor uns haben, ist unbekannt

1) Auch Cornu führt 3 Wasserdampflinien in dieser Gruppe an. C. R. **98**. p. 169–3 (1884).

2) O. C. Lester, On the oxygen absorption bands of the solar spectrum. Astrophys. J. ›. p. 81—104 (1904).

ich habe mich vergeblich bemüht, irgend eine Gesetzmässigkeit aufzufinden, doch scheint es, als ob im Allgemeinen in jeder Gruppe nach der Seite der kürzeren Wellenlängen hin die Linien gedrängter liegen, so dass hier eventuell die Kanten der Banden zu suchen wären. Becker meint, eine Gesetzmässigkeit in der Lage der Banden aufstellen zu können, indem er die Schwingungszahlen der Mitten der Banden betrachtet; er giebt folgende Tabelle:

Banden	$1/\lambda$	Differenzen	
2	1380		54
(3)	1434	153	
4	1533		53
(5)	1586		
6	1684	151	64
8	1748		
9	1833	149	
11	1978	145	

Die Hauptbanden 2, 4, 6, 9 und 11 sollen danach eine arithmetische Reihe bilden, die drei ersten noch von je einer schwächeren Bande begleitet sein. Die Rechnung ist indessen sehr willkürlich und die Richtigkeit der Annahme daher äusserst problematisch.

252. Ausser im sichtbaren Theil des Spectrums entwickelt der Wasserdampf noch sehr energische Absorption im Ultraroth, zu deren kurzer Besprechung ich nun übergehe. Genaue Angaben zu machen ist zur Zeit wohl unmöglich; das liegt zum Theil daran, dass ein Theil der Messungen gemacht ist zu einer Zeit, wo die Bestimmung der Wellenlängen in dem betrachteten Gebiete noch sehr unsicher war, zum Theil auch daran, dass die Messmethoden hier keine grosse Genauigkeit erlauben, weil die Breite des Bolometers oder der Thermosäule in Verbindung mit der geringen Dispersion eines Prismas alles feinere Detail verwischt; endlich kommt noch hinzu, dass die Banden je nach der Menge des vorhandenen Dampfes verschieden breit erscheinen, und da das Bolometer gewissermassen nur den Schwerpunkt jeder Bande oder gar mehrerer Banden angiebt, scheinen sich dieselben je nach den Umständen zu verschieben.

Die ersten Beobachtungen haben an das Sonnenspectrum angeknüpft, bei welchem sehr intensive aber mit den atmosphärischen Verhältnissen wechselnde Absorption gefunden wurde. Namentlich Abney und Festing[1]) haben den Ursprung dieser Absorption im Wesentlichen auf Wasserdampf zurückgeführt durch vergleichende Aufnahmen in London und auf dem Riffelhaus und durch Beobachtung des Absorptionsspectrums des Wassers. Becquerel[2])

1) W. de W. Abney and E. R. Festing, Atmospheric absorption in the infra-red of the solar spectrum. Proc. Roy. Soc. **35**. p. 80—83 (1883). Siehe auch Proc. Roy. Soc. **35**. p. 328—341 (1883).

2) H. Becquerel, Mémoire sur l'étude des radiations infra-rouges au moyen des phénomènes de phosphorescence. Ann. chim. et phys. (**5**) **30**. p. 5—68 (1883). Détermination des longueurs d'onde des raies et bandes principales du spectre solaire infra-rouge. C. R. **99**. p. 417—420 (1884).

ıt sich längere Zeit erfolgreich mit Benutzung der Auslöschung der Phos- ıorescenz durch ultrarothe Strahlen beschäftigt, und dabei auch zahlreiche anden und Linien im Sonnenspectrum gemessen. Als vom Wasserdampf her- ihrend bezeichnet er folgende Banden A^{I} 930, A^{II} 1082, A^{III} 1230, A^{IV} 1170 $\mu\mu$ ler nach späterer Messung: A^{I} 934—945, 950—965; A^{II} 1115—1119, 1132—1142; ^{III} 1351—1400; A^{IV} 1800—1880 $\mu\mu$.

Langley hat bei seiner Untersuchung des ultrarothen Sonnenspectrums eniger Gewicht auf den Ursprung der Banden gelegt, aber im Laufe der ›it wahrscheinlich die grösste Genauigkeit in den Wellenlängen erzielt. Bei m ist schliesslich[1]) das ganze Spectrum vollständig in Linien aufgelöst orden; da aber diese Linien ebenso regellos liegen, wie im sichtbaren Theil ›s Spectrums, und vermischt sind mit zahlreichen anderen Fraunhoferschen inien, erkennt man nirgends eigentliche Banden, und ein Vergleich mit den ngaben über Absorptionsspectra des Wasserdampfes sind kaum durchführbar. ie genauesten Messungen an Wasserdampf hat Paschen[2]) geliefert bis zur 'ellenlänge 6 μ: für die folgenden Gebiete liegen Beobachtungen von Rubens ıd Aschkinass[3]) vor. Eine sehr eingehende Discussion aller Beobachtungen ıdet man bei Very.[4]) Es scheint, dass es sich wirklich um auflösbare anden handelt, die ihre Kante nach der Seite der kürzeren Wellen hin ›hren. Im Wesentlichen dieselben Banden treten in Emission auf vom 'asserdampf, der in Flammen gebildet wird, und hier hat Julius[5]) als erster ne solche Bande gefunden, dann hat Paschen die Emission und Absorption ngehend verglichen. Auch im flüssigen Wasser bleiben die Banden bestehen, iehe dafür § 289).

Ich gebe nun ein Verzeichniss der Wellenlängen, welches aber, wie schon ›merkt, äusserst unsicher und willkürlich ist.

Nach Abney und Festing beginnen Banden bei: 0.833 μ, 0.942, 1.085 ›s 1.24. Die erste enthält die im Sonnenspectrum mit a bezeichnete Linien- uppe, die zweite die Gruppen ϱ, σ, τ, die dritte ist Φ von Abney[6]). Dann lgen nach Paschen: 1.41 bis 1.73, welche sich mit dem Gitter auflöste und vei Maxima zeigte bei 1.35 und 1.42; dies ist die Gruppe Ψ des Sonnen- ectrums; 1.73 bis 2.21, aufgelöst in: 1.80, 1.86, 1.96, in der Sonne mit Ω be-

1) S. P. Langley, Ann. Astrophys. Obs. Smithon. Inst. **1** (1900).

2) F. Paschen, Ueber die Emission der Gase. Wiedem. Ann. **51**. p. 1—39 (1894), Wiedem. ın. **52**. p. 209—237 (1894). Die genauen Wellenlängen des ultrarothen Kohlensäure- und asserspectrums. Wiedem. Ann. **53**. p. 331—336 (1894).

3) H. Rubens und E. Aschkinass, Beobachtungen über Absorption und Emission von asserdampf und Kohlensäure im ultrarothen Spectrum. Wiedem. Ann. **64**. p. 584—601 (1898).

4) F. W. Very, Atmopheric radiation. U. S. Weather Bur. Bull. G. 1900, 134 pp. ›he p. 90—105, 121—122.

5) W. H. Julius, Die Licht- und Wärmestrahlung verbrannter Gase. Verh. d. Ver. z. förd. d. Gewerbefleisses in Deutschland. 1889. Auch Arch. Néerl. **22**. p. 310—384 (1888). lius findet hier das X entsprechende Band, dessen Wellenlänge zu 2.61 μ angegeben wird.

6) Nach Langley, Ann. Astrophys. Obs. Smithon. Inst. **1**. p. 216 (1900) ist Φ sicher ›ht durch Wasserdampf erzeugt.

zeichnet; 2.42 bis 3.27, aufgelöst in: 2.51, 2.70, 2.77—3.1. die Gruppe X der Sonne. Paschen giebt weiter Absorptionsmaxima bei 5.25, 5.90, 6.07.

Für noch längere Wellen sagen Rubens und Aschkinass, dass wahrscheinlich sowohl zwischen 7 und 9 μ, als zwischen 9 und 11 μ mehrere Bänder liegen; sie haben weitere gefunden bei 9.6, 10.9, 11.6, 12.4, 13.1, 14.3, 15.7, 17.5 μ. Bei 20 μ setzte starke Absorption ein, doch ist es ungewiss, ob sie von Wasserdampf herrührt.[1])

In einer neuesten Arbeit, welche in Langleys Observatorium ausgeführt ist, führt Fowle[2]) als Absorptionsbanden, welche im Sonnenspectrum vom Wasserdampf hervorgebracht werden, folgende an:

$$\alpha = 0.718\,\mu;\ 0.811;\ 0.896;\ \varrho = 0.933;\ \sigma = 0.945;\ \tau = 0.974;\ \Phi_1 = 1.119;$$
$$\Phi_2 = 1.134;\ 1.172;\ 1.331;\ 1.151;\ \Psi_1 = 1.169.$$

Wie man aus diesen Angaben ersieht, ist das Absorptionsspectrum des Wasserdampfes ungemein complicirt; es erstreckt sich von etwa 0.5 bis 20 μ. Da jede der im Ultraroth angegebenen Banden wahrscheinlich eine Bandengruppe darstellt, mag das Spectrum wohl hundert Kanten und viele Tausende von Linien besitzen; aber in jeder Beziehung sind unsere Kenntnisse desselben noch minimal.[3])

Wie sich der Wasserdampf kürzeren Wellenlängen gegenüber verhält, ist nicht sicher bekannt. Ich habe schon erwähnt (p. 338), dass Cornu angiebt, die kürzesten Wellen würden nicht absorbirt, und dem entspricht die Thatsache, dass flüssiges Wasser bis $\lambda > 200\,\mu\mu$ äusserst durchsichtig ist. Nach Kreusler[4]) absorbirt es allerdings noch kürzere Wellen sehr stark, und danach könnte man erwarten, dass hier auch der Dampf schädlich wird.

Durch Janssen[5]) ist beobachtet, dass in seiner langen mit Wasserdampf gefüllten Röhre Blau und Violett vollständig absorbirt wurden, das durchgehende Licht roth wurde. Er spricht unter Reserve die Vermuthung aus, dass der Wasserdampf diese Absorption bedinge, und dass sich dadurch die rothen Sonnenuntergänge erklären lassen. Dies ist aber zweifellos unrichtig; Forbes[6]) hat die Erscheinung schon 1839 beobachtet und erkannt, dass sich condensirender Dampf, Nebelbläschen, diese Wirkung auf die

1) In einer früheren Abhandlung von H. Rubens und E. F. Nichols, Wiedem Ann. **60**. p. 418—462 (1897) ist angegeben, die Reststrahlen des Fluorit: 24 μ, werden von H_2O nicht absorbirt. In einer späteren Arbeit von H. Rubens und E. Aschkinass, Wiedem. Ann. **65**. p. 241—256 (1898), wird gefunden, dass die Reststrahlen von Steinsalz und Sylvin, λ 51 μ und 61 μ, von Wasserdampf stark absorbirt werden.

2) F. E. Fowle, The absorption of water vapor in the infrared solar spectrum. Smithon. misc. collections **47**, 2. p. 1—12 (1904).

3) Vergleiche den Abschnitt über die Absorption durch Wasser, § 289.

4) H. Kreusler, Ueber den photoelectrischen Effect in der Nähe des Funkenpotentials und eine hierauf beruhende Methode zur Photometrie des ultravioletten Lichtes. Inaug.-Dissert. Berlin 1901; Drudes Ann. **6**. p. 398—423 (1901).

5) J. Janssen, Sur le spectre de la vapeur d'eau. C. R. **63**. p. 289—294 (1866).

6) T. D. Forbes, On the colour of steam under certain circumstances. Phil. Mag. (3) **14**. p. 121—126 (1839).

ürzeren Wellen bedingen. Auch P. Smyth[1] beschäftigt sich mit der Er-
·heinung.

253. Unter den Absorptionsbanden des Wasserdampfes verdient noch iejenige zwischen 605 und 585 $\mu\mu$ einige Worte, da sie zahlreiche Publi-ıtionen hervorgerufen hat. Ich erwähnte schon, dass sie von Piazzi Smyth egenbande genannt worden ist. Da die Stärke der Absorption von der enge des vorhandenen Wasserdampfes abhängt, – bei unveränderter ·icke der Schicht, d. h. bei gleicher Zenithdistanz der Sonne, — so ist klar, ıss man aus der Dunkelheit z. B. dieser Bande einen Schluss auf den in der tmosphäre befindlichen Wasserdampf wird ziehen können. Da aber reich-cher Wasserdampf häufig ein Vorbote von Regen ist, wird man unter Um-änden die Dunkelheit der Bande zur Vorhersage eines Regens gebrauchen önnen. Es schien sogar diese Beobachtung eine werthvolle Ergänzung zur eobachtung des Hygrometers insofern zu sein, als letzteres nur die Feuchtig-eit an der Erdoberfläche, die Bande aber die Feuchtigkeit in der ganzen At-.osphäre angiebt. Diese Auffassung hat denn auch Piazzi Smyth mit dem ım eigenen Enthusiasmus ausgebildet, und ist mit seiner drastischen Ausdrucks-·eise und seinen characteristischen Zeichnungen als Vorkämpfer für die Beob-.htung der Regenbande eingetreten. Aber er hat nur wenige Nachfolger ge-ınden, und in dem letzten Jahrzehnt ist es von der Regenbande still geworden; s hat sich eben gezeigt, dass ihre Beobachtung ziemlich werthlos ist: bald ·itt Regen auf, ohne dass das Band vorher wesentlich dunkler geworden ist, ·eil die Regen spendenden Luftmassen erst herangezogen sind, bald ist das and sehr dunkel, ohne dass Regen folgt, weil die feuchten Luftmassen nicht ır Condensation gelangen, oder weil sie in so hohen Schichten vorhanden nd, dass sie für uns nicht in Betracht kommen.

Aus diesem Grunde will ich mich damit begnügen, hier die Litteratur ber diese Anwendung der Regenbande zusammenzustellen.

·875: C. P. Smyth, Spectroscopic prevision of rain with a high barometer. Nat. **12**. p. 231–232, 252–253 (1875).
C. Michie Smith, The spectroscope and the weather. Nat. **12**. p. 366 (1875).
·876: C. P. Smyth, The warm rain band in the daylight spectrum. Nat. **14**. p. 9 (1876).
·877: C. P. Smyth, Spectroscopy. Edinb. Astronom. Observ. **14**. p. (27)–(46) (1877).
C. P. Smyth, Nat. **16**. p. 389 (1877).
·879: W. Lermontoff, Anwendung des Spectroscopes zur Witterungsprognose. J. d. russ. phys.-chem. Ges. **11**, Phys. Theil. p. 108 (1879).
·880: C. P. Smyth, Three year's experimenting in mensurational spectroscopy. Nat. **22**. p. 193–195, 222–225 (1880).
C. P. Smyth, Rain-band spectroscopy. J. Scott. meteor. soc. **5**. p. 84–97.
·881: J. Rand Capron, A plea for the rainband. Symons' meteor. Magaz. **16**. p. 181–190 (1881).*
·882: J. Rand Capron, Observatory 1882. p. 42–47, 71–77.* Beibl. **6**. p. 485.
C. H. Romanes, The solar spectrum in a hail-storm. Nat. **25**. p. 507 (1882).
C. P. Smyth, Spectroscopic weather discussion. Nat. **26**. p. 551–554 (1882).
R. Abercomby, The spectroscop and weather forecasting. Nat. **26**. p. 572—573 (1882).

1) C. Piazzi Smyth, On telluric spectral lines and the colour of certain stars. Astron. bserv. Edinb. **13**. p. R 116–R 121 (1871).

1883: C. S. Cook, The use of the spectroscope in meteorology. Science **2**. p. 488–491 (1883)
H. R. Mill, The rainband, how to observe it. London 1883 bei A. Hilger*.
1884: H. R. Mill, Observations of the rainband from June 1882 to January 1883. Proc. Roy. Soc. Edinb. **12**. p. 17–56 (1884).
W. Upton, The use of the spectroscope in meteorological observations. U. S. A. War department, signal service notes N IV. Mem. soc. spettr. Ital. **13**. p. 113–118 (1884)
C. P. Smyth, Rain-band spectroscopy attacked again. Nat. **29**. p. 525 (1884).
F. W. Cory, How to foretell the weather with the pocket spectroscope. London bei Chatto and Windus 1884*.
1885: L. Bell, Rainband spectroscopy. Amer. J. (3) **20**. p. 347–354 (1885).
1887: A. Rankin, Rainband observations at the Ben Nevis observatory. Nat. **35**. p. 588–589 (1887).
F. W. Cory, The use of the spectroscope as a hygrometer simplified and explained Nat. **37**. p. 143 (1887).
1890: C. S. Cook, A mountain study of the spectrum of aqueous vapor. Americ. J. (3) **39**. p. 258–268 (1890).
1893: L. E. Jewell, An absolute scale of intensity for the lines of the solar spectrum and for quantitative spectrum analysis. Astron. and Astrophys. **12**. p. 815–821 (1893).
1896: Th. Arendt, Die Schwankungen im Wasserdampfgehalte der Atmosphäre auf Grund spectroscopischer Untersuchungen. Wiedem. Ann. **58**. p. 171–204 (1896).
1897: L. E. Jewell, Dr. Arendts spectroscopic investigation of the variation of aqueous vapor in the atmosphere. Astrophys. J. **5**. p. 279–281 (1897).

254. Dass die Kohlensäure eine erhebliche Absorption der Wärmestrahlen hervorruft, ist wohl zuerst durch die zahlreichen Untersuchungen von Tyndall[1]), die mit der Thermosäule ausgeführt wurden, nachgewiesen. Die Thatsache wurde bestätigt durch Garibaldi[2]), welcher auch schon die ultrarothe von der sichtbaren Wärmestrahlung zu trennen suchte, von Lecher und Pernter[3]) und von Lecher[4]) allein. Dann hat Heine[5]) eine Methode ausgearbeitet, um mit Hülfe dieser Absorption den Gehalt der Atmosphäre an CO_2 zu bestimmen, und endlich hat Keeler[6]) mit dem Bolometer die Grösse der Absorption genau bestimmt.

Andererseits war seit Miller[7]) bekannt, dass im sichtbaren Theil des Spectrums CO_2 keine Absorptionsstreifen hervorbringt. Miller benutzte Röhren von 2 Fuss Länge unter Atmosphärendruck gefüllt. Liveing und

1) Siehe namentlich die Abhandlungen in Phil. Trans. 151–154 (1861–1864).

2) P. M. Garibaldi, Le radiazioni nei loro rapporti col vapore d'acqua e altri corpi gassosi e distribuzione delle radiazioni oscure e luminose nello spettro del platino incandescente. Nuovo Cim. (2) **3**. p. 231–253 (1870).

3) E. Lecher und J. Pernter, Ueber die Absorption dunkler Wärmestrahlen in Gasen und Dämpfen. Wien. Ber. **82**, II. p. 265–302 (1880), Wiedem. Ann. **12**. p. 180–201 (1880).

4) E. Lecher, Ueber die Absorption der Sonnenstrahlung durch die Kohlensäure unserer Atmosphäre. Wien. Ber. **82**, II. p. 851–863 (1880).

5) H. Heine, Ueber die Absorption der Wärme durch Gase und eine darauf beruhende Methode zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der atmosphärischen Luft. Wiedem. Ann. **16**. p. 441–481 (1882).

6) K. Keeler, On the absorption of radiant heat by carbon dioxide. Americ. J. (3) **28**. p. 190–198 (1884).

7) W. A. Miller, On the photographic transparency of various bodies, and on the photographic effects of metallic and other spectra obtained by means of the electric spark. Phil. Trans. **152**. II. p. 861–887 (1862).

ewar[1]) verwandten ein Rohr von 165 cm Länge; aber auch bei 50 Atm. ruck gab CO_2 keine Absorption, und ebensowenig konnte Baccei[2]) mit einer chicht von 70 m, einem Druck von 18 Atm, erreichen. Wir müssen also chliessen, dass CO_2 ausschliesslich ultrarothe Strahlen zu absorbiren im tande ist.

Eine genauere Kenntniss wurde erst ermöglicht, als man das spectral erlegte Licht nach seinem Durchgang durch Kohlensäure mit Hülfe des Bolo- eters oder der Thermosäule zu untersuchen lernte. Auf diese Weise zeigte uerst Julius[3]), dass ein Absorptionsband bei 4.32 μ existire, welches auch Emission aller Flammen auftritt, bei deren Verbrennung CO_2 entsteht. ann fand Angström[4]) noch ein zweites schwächeres Band, welches mit inem Wasserband fast zusammenfällt; er giebt seine Wellenlängen zu 2.6 μ nd 4.36 μ an.[5]) Die genaueste Untersuchung verdanken wir Paschen.[6]) r zeigte, dass die Absorption in diesen Bändern so stark ist, dass der ge- nge Gehalt unserer Atmosphäre an CO_2 (durchschnittlich 0.03 %) ausreicht, m die Bänder in jedem Spectrum hervorzubringen sogar auf dem kurzen Weg n Spectralapparat. Er fand ebenfalls, dass sie in jeder Flamme auftreten, onnte sie aber auch durch erhitzte CO_2 erzeugen und damit den Nachweis efern, dass in den Flammen nicht die entstehende CO_2, der chemische rocess, die Emission bedingt, sondern das fertig gebildete Gas. Weiter fand aschen, dass die Lage der Emissions- resp. Absorptionsbänder von der emperatur abhängt, mit steigender Temperatur nach längeren Wellen rückt. as ist wahrscheinlich, wie beim Wasserdampf, zu erklären durch die An- ahme, dass die Banden nach der Seite der kürzeren Wellen ihre unveränderte ante haben, während nach der anderen Seite mit der Temperatur Emission esp. Absorption wächst und daher der Schwerpunkt der Bande sich ver- hiebt. Endlich konnte Paschen nachweisen, dass eine 7 cm dicke Schicht ie Wellenlängen der Hauptbande fast vollkommen absorbirt (89 %, während 3 cm 90 % absorbiren), dass also eine solche Schicht nahezu ein schwarzer örper für diese Wellen ist, und dass dem entsprechend auch die Emission st die eines schwarzen Körpers ist. Paschen giebt folgende Wellen- ngen:

1) G. D. Liveing and J. Dewar, The absorption-spectrum, luminous and ultra-violet large masses of oxygen. Phil. Mag. (5) **26**. p. 286–290 (1888).

2) P. Bacci, Sullo spettro di assorbimento dei gas. Nuovo Cim. (4) **9**. p. 177–191 (1899).

3) W. H. Julius, Recherches bolométriques dans le spectre infra-rouge. Arch. Néerl. 2. p. 310—383 (1888), ausführlicher: Verhandl. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbefleisses in Deutsch- nd. 1889.

4) K. Ångström, Études des spectres infra-rouges de l'acide carbonique et de l'oxyde carbone. Öfv. k. Vetensk. Akad. Förh. **46**. Nr. 9. p. 549–557 (1889); Wiedem. Ann. **39**. 267–293 (1890).

5) Für CO findet Ångström Absorptionsbanden bei 2.48 und 4.56 μ.

6) F. Paschen, Wiedem. Ann. **50**. p. 409–443 (1893); Wiedem. Ann. **51**. p. 1–39. –46, **52**. p. 209–237, **53**. p. 334–336 (1894).

2.358 bis 3.016 Maximum bei 17° : 2.715; 33 cm absorbiren 13 %
4.009 bis 4.799 Maximum bei 1900° : 4.403
bei 1000° : 4.388
bei 600° : 4.344
bei 17° : 4.270; 33 cm absorbiren 90 %.

Paschen konnte ferner nachweisen, dass ausserhalb der Banden die Absorption der CO_2 ausserordentlich gering, wenn nicht 0 ist.[1]

Dann haben Rubens und Aschkinass[2]) noch einen dritten Absorptionsstreifen von 12.5—16 μ, Maximum 14.7, gefunden, und ebenfalls gezeigt, dass ausserhalb desselben nicht die geringste Absorption vorhanden ist. Endlich zeigen Rubens und Nichols[3]), dass CO_2 durchsichtig ist für Reststrahlen des Fluorit (24 μ), Rubens und Aschkinass[4]), dass dasselbe auch für Reststrahlen von Steinsalz (51 μ) und von Sylvin (61 μ) der Fall ist.

Im Ultraviolett scheint CO_2 sehr wenig zu absorbiren, nur für die kürzesten Wellen hat Kreusler[5]) Absorption gefunden; die Absorptionsconstante ist bei λ 200 $\mu\mu$: 0.00079, bei 193 : 0.00213, bei 186 : 0.00571, wobei die Dicke in Centimetern zu messen ist.

Schumann[6]) findet im Gebiet der Schumannschen Strahlen Absorptionsbanden.

Die beiden CO_2-Banden im Ultraroth finden sich natürlich im Sonnenspectrum; die erste schmilzt zusammen mit dem Wasserband und bildet X, die zweite ist das Band Y, welches nach Langley[7]) von 4.18 μ bis 4.50 μ reicht.

Ueber den Einfluss der Dichte auf die Absorption durch CO_2 ist schon berichtet (§ 96).

255. Nach den Versuchen von Tyndall absorbirt der **Sauerstoff** sehr wenig von Wärmestrahlung, ebenso ist er in dünneren Schichten von einigen Fuss Dicke für das sichtbare und ultraviolette Spectrum sehr durchlässig. Die Erkenntniss, dass er trotzdem eine sehr characteristische Absorption ausübt, verdanken wir Egoroff, dessen Versuche an das Sonnenspectrum anknüpfen. Es ist oben (p. 344) erwähnt, dass Janssen die terrestrischen Banden, darunter auch B und α, für zum grössten Theil von Wasserdampf hervorgebracht erklärt hatte, wogegen Ångström einwandte, dass A, B, auch α, bei sehr strenger Kälte in unveränderter Dunkelheit bestehen bleiben. Seine Hypo-

1) Dem entspricht eine Bemerkung von Tyndall, Proc. Roy. Soc. **35**. p. 129—130 (1883), dass CO_2 im Wesentlichen nur die Strahlen absorbire, die sie selbst emittirt.

2) H. Rubens und E. Aschkinass, Beobachtungen über Absorption und Emission von Wasserdampf und Kohlensäure im ultrarothen Spectrum. Wiedm. Ann. **64**. p. 584—601 (1898).

3) H. Rubens und E. F. Nichols, Versuche mit Wärmestrahlen von grosser Wellenlänge. Berl. Ber. 1896. p. 1393—1400; Wiedem. Ann. **60**. p. 418—462 (1897).

4) H. Rubens und E. Aschkinass, Die Reststrahlen von Steinsalz und Sylvin. Wiedem. Ann. **65**. p. 241—256 (1898).

5) H. Kreusler, Drudes Ann. **6**. p. 412—423 (1901).

6) V. Schumann, Smithson. Contr. to knowl. 1413 (1903).

7) S. P. Langley, Ann. Astrophys. Obs. Smithson. Instit. **1** (1900).

these, dass sie von CO_2 stammten, war freilich falsch, indessen wurde ihr terrestrischer Ursprung nicht bezweifelt. Das that erst Smyth[1]), der in Lissabon die erste leidliche Zeichnung von A lieferte, aber meinte, die Gruppe entstamme der Sonne selbst, während er für B noch irdischen Ursprung annahm. Im folgenden Jahre[2]) lieferte er auch eine Zeichnung und Messung von B. Seine Ansicht schien gestützt zu werden durch eine irrige Angabe von Tridon[3]), der meinte, bei einer Ballonfahrt in 2700 m Höhe die meisten terrestrischen Linien kaum mehr gesehen zu haben, während die Fraunhoferschen Linien und B dunkler geworden seien; wahrscheinlich ist er bei der Schätzung der relativen Intensitäten durch das Verschwinden der Wasserbanden getäuscht worden. Ebenso gelangte Abney[4]) dazu, den terrestrischen Ursprung von A und B zu bestreiten: bei Untersuchung der Absorption der Kohlenwasserstoffe im Ultraroth hatte er eigenthümliche Banden gefunden, deren eine mit einem Absorptionsstreif des Sonnenspectrums coincidire, und die sehr ähnlich den Gruppen A und B seien. Da er ausserdem beobachtet zu haben meinte, dass A und B weder beim Aufsteigen zu grossen Höhen schwächer, noch beim Sinken der Sonne stärker würden, kam er zum Schluss, diese Banden rührten von einem Kohlenwasserstoff, vielleicht Benzol, her; da dieser sich in der Erdatmosphäre sicher nicht findet, in der Sonnenatmosphäre doch höchst unwahrscheinlich ist, so sollte er sich im Weltraum befinden. Auch Smyth[5]) äussert sich von neuem: er bestreitet jetzt auch, dass B terrestrisch sei, meint die Gruppe α sei gar nicht ähnlich A und B und spricht schliesslich die Vermuthung aus, A und B stammten von N, α aber von O.

Inzwischen hatte Egoroff[6]) seine Beobachtungen bereits begonnen. Zwischen dem Mont Valerien und dem Observatorium in Paris beobachtete er eine Bogenlampe mit Hülfe eines Prismas oder Gitters und konnte alle terrestrischen Gruppen, die Brewster verzeichnet hatte, erkennen, darunter auch A, B, α; im folgenden Jahre[7]) wurden die Versuche bei verschiedenen Entfernungen und mit verschiedenen Lichtquellen, aber mit dem gleichen Erfolge wiederholt, und es war damit der terrestrische Ursprung sicher ge-

1) C. P. Smyth, Spectroscopy. Edinb. Astron. Observ. **14**. p. (27)–(46) (1877).

2) C. P. Smyth, Measures of the great B line in the spectrum of a high sun. Monthly Not. **39**. p. 38–43 (1878).

3) L. Tridon, Note sur l'ascension scientifique en ballon du 31 octobre. C. R. **87**. p. 946–948 (1878).

4) W. de W. Abney, On hydrocarbon in the solar atmosphere. Rep. Brit. Ass. 1881. p. 524. Sun light and sky light at high altitudes. Rep. Brit. Ass. 1882. p. 459.

5) C. P. Smyth, Madeira spectroscopic. Edinburgh bei Johnston 1882, 32 pp. 4⁰. On the constitution of the lines forming the low-temperature spectrum of oxygen. Trans. Roy. Soc. Edinb. **30**. p. 419–426 (1882), auch Phil. Mag. (5) **13**. p. 330–337 (1882). Siehe auch Nat. **30**. p. 535–536 (1884).

6) N. Egoroff, Recherches sur les raies telluriques du spectre solaire. C. R. **93**. p. 385–387 (1881). Recherches sur le spectre d'absorption de l'atmosphère terrestre, à l'Observatoire de Paris. C. R. **93**. p. 788–790 (1881).

7) N. Egoroff, Recherches sur le spectre d'absorption de l'atmosphère terrestre. C. R. **95**. p. 447–449 (1882).

stellt. Um nun auch den chemischen Ursprung dieser Banden zu erkennen, wurde Luft resp. Sauerstoff in eine Röhre von 20 m Länge gefüllt und das Spectrum hindurchgegangenen starken Lichtes beobachtet.[1]) Luft von 5 Atm. zeigte A, während in O die Gruppe schon bei 1 Atm. sichtbar war, bei 6 Atm. auch B auftrat. Weitere Versuche[2]) ergaben auch α, im ganzen wurden 126 Linien des Sauerstoffspectrums gemessen, und es war damit die Zugehörigkeit zu O erwiesen.

Nach Smyth hatte Langley[3]) ausgezeichnete Zeichnungen von A und B veröffentlicht und er war es auch, der zuerst bemerkte, dass α dieselbe Structur habe. Nun gab Thollon[4]) eine neue Zeichnung heraus, bestätigte, dass A, B, α gleich gebaut seien, immer gleiche relative Intensität haben, mit sinkender Sonne, nicht aber mit zunehmender Feuchtigkeit, dunkler werden. Endlich lieferte Cornu[5]) eine genaue Zeichnung der Sauerstofflinien der Gruppe α; er benutzte die geistreich ersonnene Methode, auf den Spalt des Spectroscopes ein oscillirendes Sonnenbild fallen zu lassen; dadurch werden die Fraunhoferschen Linien unscharf, die terrestrischen Linien bleiben scharf und sind leicht heraus zu suchen.[6]) Bald darauf zeigt Cornu[7]), dass ein zahlenmässiger Zusammenhang zwischen den drei Gruppen existirt, indem analoge Linien in A und B die gleiche Schwingungsdifferenz haben, wie dieselben Linien in B und α, und er berechnet, wo möglicher Weise eine vierte Gruppe liegen könne, die später Jewell[8]) gefunden hat.

256. Nun tritt auch Janssen[9]) mit sehr grossen Mitteln an die Frage der Absorption durch Sauerstoff. Er benutzt Röhren von 10 und 60 m Länge, in welche Sauerstoff unter hohem Druck eingepresst werden kann. Ueber die Resultate wird in zahlreichen Veröffentlichungen zwischen 1885 und 1890 berichtet. Das Wesentliche ist, dass neben den bekannten drei Banden unter höherem Druck andere, nicht in Linien auflösbare auftreten, deren Dunkelheit proportional dem Quadrat des Druckes wächst; sie sollen von Ultraroth bis Ultraviolett gehen, allein Janssen misst nur drei derselben. Im Sonnenspectrum sind sie im Allgemeinen nicht sichtbar, trotz der dicken Schicht Sauerstoff, welchen die Atmosphäre repräsentirt, — etwa 1660 m bei einer

1) N. Egoroff, Sur la production des groupes telluriques fondamentaux A et B du spectre solaire par une couche absorbante d'oxygène. C. R. **97**. p. 555—557 (1883).

2) N. Egoroff, Spectre d'absorption de l'oxygène. C. R. **101**. p. 1143—1145 (1885).

3) S. P. Langley, On certain remarkable groups in the lower spectrum. Proc. Amer. Acad. **14**. p. 92—105 (1878).

4) L. Thollon, Constitution et origine du groupe B du spectre solaire. J. de phys. (2) **3**. p. 421—427 (1884).

5) A. Cornu, Étude spectrale du groupe de raies telluriques nommé α par Ångström. C. R. **98**. p. 169—176 (1884), auch J. de phys. (2) **3**. p. 109—117 (1884).

6) Vergl. Bd. II. p. 398.

7) A. Cornu, Étude des bandes telluriques α, B et A du spectre solaire. Ann. chim. et phys. (6) **7**. p. 5—102 (1886).

8) L. E. Jewell, Absorption spectrum of oxygen. Astron. & Astrophys. **12**. p. 563 (1893).

9) J. Janssen, C. R. **101**. p. 111—112, 649—651 (1885); C. R. **102**. p. 1352—1353 (1886). C. R. **105**. p. 325—328 (1887); C. R. **106**. p. 1118—1119 (1888); Rep. Brit. Ass. 1888. p. 547—554; Vierteljahrschr. astron. Ges. **25**. p. 1—5 (1890); C. R. **120**. p. 1306—1310 (1895).

Atm. weil die Dichte zu gering ist; die beiden stärksten Banden habe er aber bei sehr tiefem Sonnenstande ganz schwach gesehen.[1]) Uebrigens hat Brewster einige der Banden, wie es scheint, beobachtet. Dass sie in einer kurzen Schicht der Atmosphäre zwischen Eiffelthurm und Observatorium nicht sichtbar sein konnten, war dagegen selbstverständlich.[2])

Während Janssen nur drei der Banden gemessen hat, haben Liveing und Dewar[3]) deren 8 angegeben: sie benutzten erst ein Rohr von 165 cm Länge, in welchem sie den Druck auf 140 Atmosphäre treiben, dann ein Rohr von 18 m mit Druck bis 80 Atmosphären. Ich will hier gleich die Wellenlängen der Banden einschalten, auch nach erst später zu besprechenden Messungen:

	Liveing & Dewar		Janssen		Baccei		Olszewski
1	6410	6190	632	622			631–622
2	5865	5635	580	572	5795	5780	581–573
3	5350	5280					535
4	4820	4710	482	478	4795 – 4780		481 478
5	4480	4455			—		—
6	bei 382, schwach						
7	3600				—		
8	bei 344, breit						

Auch Liveing und Dewar sagen, dass diese Banden nicht in Linien auflösbar seien, selbst nicht mit einem Rowlandgitter. In der kurzen Röhre bei 85 Atmosphären sind ausser A und B stark die Banden 1, 2, 4, schwach 3 sichtbar, volle Absorption beginnt bei λ 2745; bei 140 Atmosphären tritt 5 auf, das bei 110 Atmosphären verschwindet, B bei 40 Atmosphären; bei 25 Atmosphären ist nur noch A übrig. Im langen Rohr ist bei 1 Atmosphäre A sichtbar, bei steigendem Druck erscheint B, dann 2, dann 1 und 4, dann die übrigen. Bei 80 Atmosphären endete das Spectrum bei 336 $\mu\mu$. Die Banden verbreitern sich bei wachsendem Druck. Später hat noch Baccei[4]) Versuche mit einem Rohr von 25 m Länge ausgeführt; bei 14 Atmosphären waren A und B sichtbar, A verschwand bei 8, B bei 4 Atmosphären. In einem Rohr von 70 m sah er noch 2 und 4; letztere verschwand bei 12 Atmosphären, 2 bei 7, A bei 4, B bei 2.5 Atmosphären.

Wenn diese Banden wirklich von complexeren Molecelu herrühren, so schien es möglich, dass sie auch in flüssigem Sauerstoff sichtbar seien. In der That sieht Olszewski[5]) in einer Schicht von 12 mm 1 bis 4, später[6]) bei

1) Vergl. § 95.

2) J. Janssen, C. R. 108. p. 1035–1037 (1889).

3) G. D. Liveing and J. Dewar, The absorption-spectrum, luminous and ultra-violet of large masses of oxygen. Phil. Mag. (5) 26. p. 286–290 (1888); Notes on the absorption spectra of oxygen and some of its compounds. Proc. Roy. Soc. 46. p. 222–230 (1889).

4) P. Baccei, Sullo spettro di assorbimento dei gas. Nuovo Cim. (4) 9. 177–191 (1899).

5) K. Olszewski, Ueber das Absorptionsspectrum des flüssigen Sauerstoffs und der verflüssigten Luft. Wien. Ber. 95. II. p. 257–261 (1887), Wiedem. Ann. 33. p. 570–575 (1888).

5) K. Olszewski, Ueber das Absorptionsspectrum und über die Farbe des flüssigen Sauerstoffs. Wiedem. Ann. 42. p. 663–665 (1891).

50 mm auch A, während er B nicht sehen kann. Auch hier sind Liveing und Dewar[1] weit gründlicher: sie finden in einer flüssigen Schicht von etwa 75 mm die Janssenschen Banden, und Bänder bei ungefähr A und B: allein diese sind nicht nach längeren Wellen abschattirt, wie die Gasbanden, sondern umgekehrt; sie sind nicht in Linien auflösbar, und die Kanten liegen etwa bei 7660 und 6905, man kann also eigentlich nicht sagen, dass A und B vorhanden seien, sondern höchstens, dass noch ungefähr dieselben Schwingungen vom flüssigen, wie vom gasförmigen O absorbirt werden. — Später vergleichen noch Liveing und Dewar[2]) flüssige Luft mit flüssigem O, und letzteren mit sehr kaltem gasförmigem O. Hier finden sie, dass die Banden bei tieferer Temperatur verbreitert nach Violett sind, und etwas dunkler als bei höherer Temperatur.

257. Nach allen diesen Versuchen sollte es scheinen, als sei die Natur der Gruppen A, B u. s. w. vollkommen aufgeklärt, nämlich dass sie durch Absorption des irdischen Sauerstoffes im Sonnenspectrum erzeugt werden. Allein Janssen scheint nicht dieser Ansicht gewesen zu sein, denn in den letzten 10 Jahren hat er eine grosse Anzahl von Versuchen[3]) gemacht oder veranlasst, welche die Frage immer von Neuem untersuchen. Er meint, die Absorption könne zum Theil in der Erdatmosphäre, zum Theil in der Sonne hervorgebracht werden; wenn letzteres der Fall sei, so könnte die Corona als Stelle der Absorption in Betracht kommen. Sei das Gas in den höchsten Schichten derselben, so würde die Absorption ebenso sein, wie in der Erdatmosphäre, wenn in den tieferen Schichten, so könne die höhere Temperatur Modificationen bedingen. Er untersucht daher die Absorption in langen Stahlröhren, die unter hohem Druck gefüllt sind und von aussen oder von innen mittelst eingeschobener Platinspiralen erhitzt werden; es zeigt sich indessen keine Aenderung des Spectrums. Ferner werden Expeditionen auf die Spitze des Mont Blanc unternommen, um zu sehen, wie die Dunkelheit der Linien mit der Höhe abnimmt: im Meeresniveau sind von B 13 bis 14 Paare zu sehen, im Chamounix (1050 m) das 13. schon schwach, in Grand-Mulets (3050 m) nur das 10. bis 12., auf dem Mont Blanc nur das 8. Daraus sei wohl zu schliessen, dass sie mit der Grenze der Erdatmosphäre verschwinden würden. Dann macht Janssen Beobachtungen in der Sahara u. s. w. Ich glaube nicht, dass es lohnt, weiter darauf einzugehen, bin vielmehr der Meinung, dass Dunér[4]) ganz Recht hat, wenn er sagt, die rein terrestrische Natur der Banden sei längst eindeutig erwiesen durch die Beobachtungen nach dem Dopplerschen Princip: sowohl er

1) G. D. Liveing and J. Dewar, On the spectrum of liquid oxygen . . . Phil. Mag. (5) **34**. p. 205—209 (1892). G. D. Liveing, Liquid oxygen, Science **20**. p. 169—170 (1892).

2) G. D. Liveing and J. Dewar, On the refraction and dispersion of liquid oxygen and the absorption spectrum of liquid air. Phil. Mag. (5) **40**. p. 268—272 (1895).

3) J. Janssen, C. R. **107**. p. 672—677 (1888). C. R. **110**. p. 1047—1049 (1890). C. R. **111**. p. 431—447 (1890). C. R. **117**. p. 419—423 (1893). C. R. **118**. p. 54—56, 757—760, 1007—1009 (1894). Nat. **50**. p. 249—250 (1894). C. R. **121**. p. 477—488 (1895). C. R. **129**. p. 993—996 (1899).

4) N. C. Dunér, Y a-t-il de l'oxygène dans l'atmosphère du soleil? C. R. **117**. p. 1056—1059 (1893).

abe bei der Bestimmung der Sonnenrotation aus der Verschiebung der Fraunoferschen Linien die Sauerstofflinien unverschoben gefunden, als auch Cornu abe diese Eigenschaft benutzt, um die Linien zu erkennen. Uebrigens wissen vir ja jetzt nach den Beobachtungen von Schuster, Smyth, Runge und 'aschen, Jewell, dass der Sauerstoff in der Sonne in einem anderen Zutand vorhanden ist, in welchem er das Compound- oder Serienspectrum liefert.

258. Aus neuerer Zeit haben wir noch vorzügliche Zeichnungen, Photographieen und Messungen der Banden: Thollon[1]) in seinem Atlas des Sonnenpectrums, Higgs[2]), endlich Rowland[3]) mit seinem Sonnenatlas und den azu gehörigen Tabellen der Wellenlängen. In letzteren findet sich auch das 'ierte, zu A, B, α gehörige, von Jewell entdeckte Band. Auch sei auf die 'afeln von Mc Clean[4]) hingewiesen.

In neuester Zeit hat Lester[5]) sich eingehend mit diesen Sauerstoffbanden eschäftigt und die Linien sämmtlich von neuem gemessen. Es gelingt ihm ine fünfte, mit α'' bezeichnete Liniengruppe im Sonnenspectrum zu finden, welche lie gleiche Structur hat; die Linien sind freilich sehr schwach, so dass nur venige der Paare aufgefunden werden können. Sie genügen indessen, um weifellos die Zugehörigkeit zu A, B, α, α' zu beweisen.

Jede dieser Banden zerfällt in zwei Theile, die man Kopf und Schweif genannt hat; ersterer ist stärker und liegt nach kürzeren Wellenlängen hin. n Wahrheit sind es wohl zwei Bänder, die aber in inniger zahlenmässiger Verbindung stehen. Jedes dieser beiden Bänder besteht aus zwei starken Linienserien. Higgs[6]) hat Formeln für die Structur der Banden berechnet, Stoney[7]) theoretische Betrachtungen über ihre Entstehung geliefert. Lester zeigt, dass die Deslandresschen Gesetze für Banden[8]) hier nicht gültig sind.

Ich will im Folgenden die Wellenlängen der 5 Banden geben, wobei die einzelnen Serien in Kopf und Schweif getrennt sind, analoge Linien sich in gleicher Horizontalreihe befinden. Für α'' liegen nur die Zahlen von Lester vor, wenn sich auch einzelne wohl zweifellos in Rowlands Tabellen des Sonnenspectrums finden. Die Messungen im Kopf von α'' sind so unvollständig,

1) L. Thollon, Ann. de l'observ. de Nice **3** (1886).

2) G. Higgs, A photographic atlas of the normal solar spectrum. Liverpool bei Tuebrook.

3) H. A. Rowland, Photographic map of the normal solar spectrum. Johns Hopkins press, Baltimore, 1888. Ebenda: Preliminary table of the solar spectrum wave-length (1898).

4) Mc Clean, Comparative photographs of the high sun and low sun visible spectra with notes on the method of photographing the red end of the spectrum. Monthly Not. **51**. p. 13–17 (1890). Siehe auch Monthly Not. **49**. p. 122—124 (1889). Die Tafeln sind im Handel nicht zu haben.

5) O. C. Lester, On the oxygen absorption bands in of the solar spectrum. Astrophys. J. **20**. p. 81—104 (1904).

6) G. Higgs, On the geometrical construction of the oxygen absorption lines Great A, Great B, and α of the solar spectrum. Proc. Roy. Soc. **54**. p. 200–208 (1893), Astron. & Astrophys. **12**. p. 547—554 (1893).

7) Siehe Bd. II p. 490.

8) Siehe Bd. II. p. 475.

dass sich hier die Zerlegung in 2 Serien nicht ausführen lässt, ich die Linien daher zusammen geben muss.

	A 1. Serie	A 2. Serie	B 1. Serie	B 2. Serie	*α* 1. Serie	*α* 2. Serie	*α'* 1. Serie	*α'* 2. Serie	*α''* 1. Serie	*α''* 2. Serie
1	7593.98	7595.26	6867.455	6868.457	6276.798	6277.652	5788.305	5788.983	5377.20	
2	94.28	95.54	67.788	68.782	77.013	77.845	5788.398	89.095	77.32	
3	94.79	96.05	68.337	69.330	77.518	78.370	88.755	89.115	78.00	
4	95.54	96.78	69.148	70.130	78.280	79.084	89.415	90.071	78.38	
5	96.49	97.73	70.220	71.180	79.302	80.095	90.313	90.985	79.15 d?	
6	97.69	98.90	71.530	72.485	80.594	81.374	91.185	92.140	80.00	
7	99.12	7600.29	73.080	74.039	82.118	82.921	92.984	93.640	80.20 d?	
8	7600.80	01.96	74.892	75.834	83.990	84.735			80.85 d?	
9	02.64	03.77	76.950	77.879					81.10	
10	04.74	05.90	79.274	80.170					81.97	
11	07.03	08.21								
12	09.54	10.71								
13	12.31	13.44								
14	15.30	16.34								
1		7621.260		6884.077		6287.935		5796.301		5384.27
2	7623.535	24.765	6886.000	86.998	6289.591	90.411	5797.715	98.398	5385.15	86.05
3	27.310	28.180	89.182	90.140	92.350	93.140	5800.185	5800.844	87.50	88.10
4	31.275	32.445	92.615	93.560	95.360	96.141	02.885	03.548	89.85	90.45
5	35.160	36.59	96.277	97.200	98.640	99.416	05.840	06.510	92.55	93.10
6	39.840	40.97	6900.193	6901.120	6302.178	6302.941	09.085	09.741	95.55	96.10
7	44.170	45.57	01.368	02.261	05.980	06.741	12.616	13.270		
8	49.305	50.39	08.786	09.680	10.040	10.795	16.481	17.057		
9	54.860	55.448	13.444	14.331	14.899	15.135	20.510	21.110		
10	59.615	60.715	18.867	19.245	19.608	19.750	24.858	25.511		—
11	65.148	66.218	23.545	24.112	23.957	24.709	29.533?	30.305		
12	70.880	71.945	28.980	29.840	29.142	29.855	34.140?	35.070?		—
13	76.840	77.89	34.662	35.518	34.588	35.307				
14	83.025	84.075	40.580	41.130	40.28	40.98				
15	89.450	90.49	46.860	47.702	46.27	46.96				
16	96.105	97.13	53.337	54.117						
17	7703.020	7704.02	60.105	60.880						
18	10.160	11.16	—							
19	17.60	18.55	—	—						

Die Wellenlängen für A, B, *α* sind Higgs entnommen, bis auf die letzten Paare der Schweife von B und *α*. Diese, sowie die Zahlen für das vierte Band, stammen von Rowland. Das letzte Paar des Schweifes von A, und die zwei letzten des Schweifes von *α* sind von Lester gemessen. Auch die Zerlegung der drei ersten Banden in Serien stammt von Higgs, während ich die vierte entsprechend behandelt habe. Die Banden enthalten übrigens noch viel mehr schwächere Linien, die sich zu weiteren Serien ordnen, worüber man bei Higgs Einiges findet. Auch in dem Kopf von *α'* giebt Rowland noch 6 Linien mehr, die sich nicht einordnen lassen.

Zur Absorption des Sauerstoffs im Ultraviolett ist noch Folgendes zu bemerken: Liveing und Dewar fanden, dass im Rohr von 18 m bei 80 Atmosphären alles unter 336 $\mu\mu$ absorbirt wurde. Diese Gasmasse entspricht etwa

dem Sauerstoff in der Erdatmosphäre. Da aber das Sonnenspectrum weiter reicht, können wir schliessen, dass durch die erhöhte Dichte die Endabsorption erheblich gesteigert wird. Für 0 von Atmosphärendruck giebt noch Kreusler[1]) folgende Absorptionsconstanten, bezogen auf das Centimeter: bei 193 $\mu\mu$: 0.00336, bei 186 $\mu\mu$: 0.02057.

259. Der Sauerstoff kommt noch in einer anderen Modification vor, als **Ozon,** und dieses zeigt, wie Chappuis fand, ein besonderes Absorptionsspectrum. Chappuis[2]) erhielt in einer Röhre von 4.5 m Länge 11 Banden, deren Wellenlängen sind: 1: 6285; 2: 6095—5935; 3: 5770—5600; 4: 5470—5445; 5: 5350—5270; 6: 5085—5020; 7: 4925—4910; 8: 4815—4790; 9: 4700—4685; 10: 4645—4600; 11: 4440. Das zweite Band ist das stärkste; bei steigendem Druck wächst die Dunkelheit proportional dem Druck. Zuerst erscheinen 2 und 3, dann 5, 6, 8, endlich 10 und 11, nur schwer 4, 7, 9, zuletzt 1. Bei abnehmender Temperatur werden die Banden stärker. Im Ultraviolett sind keine weiteren Banden vorhanden, die Banden sind nicht auflösbar. Das Ozon sieht blau aus, auch in flüssiger Schicht, wobei es die Banden 2 und 3 zeigte. Wahrscheinlich werden im Ultraroth noch Banden liegen, da Tyndall[3]) angiebt, Ozon absorbire kräftig die Wärmestrahlen.

Schöne[4]) fügt zu obigen Banden noch zwei hinzu, bei 516 und 452. Er giebt ferner an, bei intensiver Kälte sei bei niedrigem Sonnenstand das Band 2 im Sonnenspectrum zu sehen, sonst werde es von dem Wasserband verdeckt. Dann hat Hartley[5]) sich mit Ozon beschäftigt: er spricht zuerst die Vermuthung aus, dass dieser Stoff es ist, der das Ende des Sonnenspectrums bei etwa 295 bedingt. Er findet nämlich ein Absorptionsband, welches von 285 bis 233 geht, bei steigender absorbirender Masse sich langsam nach längeren Wellen hin verbreitert. In einem Rohr von 92 cm Länge, wo 1.012 Ozon auf den Quadratcentimeter des Querschnitts kam, endete das Spectrum bei 3035; bei 2.162 Ozon pro cm² lag das Ende bei 3150, bei 3.175 Ozon bei 3160. Mit dieser Menge Ozon ist offenbar das Maximum der Absorption erreicht, und durch Ozon könnte das Sonnenspectrum niemals weiter als bis 3160 absorbirt werden; bei der durchschnittlich vorhandenen Menge aber ergiebt sich die Grenze etwa bei 2950, was der Erfahrung sehr gut entspricht. Zum Nachweis, dass Ozon in der Luft dauernd vorhanden ist, weist Hartley auf obige

1) H. Kreusler, Drudes Ann. **6**. p. 412—423 (1901).

2) J. Chappuis, Sur le spectre d'absorption de l'ozone. C. R. **91**. p. 985—986 (1880); C. R. **94**. p. 858—860 (1882); Étude spectroscopique sur l'ozone. Ann. sc. éc. norm. sup. (2) **11**. p. 137—186 (1882).

3) J. Tyndall, Phil. Trans. **152**. I. p. 59—98 (1862).

4) E. Schöne, J. soc. chim. Russe 1884. p. 250—252*; J. chem. soc. **48**. p. 713 (1884); Chem. News **69**. p. 289 (1894).

5) W. N. Hartley, On the absorption spectrum of ozone. J. chem. soc. **39**. p. 57—60 (1881); On the absorption of solar rays by atmospheric ozone. J. chem. soc. **39**. p. 111—128 (1881). On the limit of the solar spectrum, the blue of the sky, and the fluorescence of ozone. Nat. **39**. p. 474—477 (1889).

Angabe von Schöne hin, und auf eine eigene Beobachtung auf dem Riffelhaus[1]), wo er in einem Sonnenhalo bei kalter Luft zwei Absorptionsbanden bei etwa 5950 und 5770 beobachtete, die er dann auch in London sah. Er meint, dies könnten die stärksten Ozonbanden 2 und 3 von Chappuis sein. Auch die häufig auffällige Blaufärbung der Ferne will Hartley durch den Ozongehalt der Luft erklären.

Die Annahme von Hartley hat eine schöne Bestätigung durch eine Untersuchung von Meyer[2]) erfahren. Derselbe misst mit dem Kreuslerschen Photometer (siehe diesen Band § 31) die Absorptionsconstanten α des Ozon und findet, wenn das Centimeter als Längeneinheit genommen wird, für reines Ozon von 0° und 760 mm:

λ	193	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300 $\mu\mu$
α	11.7	7.8	11.5	19.2	18.6	105.0	123.0	126.0	116.0	73.1	38.6	30.3

Es findet sich also das breite Absorptionsband genau in der von Hartley gegebenen Lage, mit dem Maximum bei etwa 258 $\mu\mu$, während bei 205 ein Absorptionsminimum liegt. Mit diesen Zahlen kann man die Hartleysche Vermuthung genauer prüfen. Nach Levy[3]) enthält die Atmosphäre durchschnittlich 0.7696×10^{-6} Volumprocente Ozon. Daraus lässt sich die der Atmosphäre äquivalente Ozonschicht berechnen. Nimmt man an, die Sonne strahle als schwarzer Körper, so kann man die Energievertheilung vor Eintritt in die Atmosphäre nach der Planckschen Gleichung berechnen, indem man etwa die Energie bei 300 $\mu\mu$ = 100 setzt. Dann ergiebt sich mittelst der Absorptionsconstanten die übrig bleibende Energie. So findet Meyer für die Intensität J_0 ausserhalb der Atmosphäre und für die J an der Erdfläche:

λ	193	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
J_0	16.76	20.75	27.19	34.39	42.20	50.13	58.91	67.51	76.07	84.10	92.11	100.00
J	14.21	18.59	23.11	26.19	21.19	11.16	10.28	11.28	14.73	29.86	53.50	65.10

In Fig. 92 sind die Curven für J_0 und J eingetragen, indem die Wellenlängen als Abscissen, die Intensitäten als Ordinaten genommen sind. Man sieht, wie steil die Intensität zwischen 300 $\mu\mu$ und 280 $\mu\mu$ abfällt; der Abfall ist in Wahrheit noch steiler, da die Sonne nicht vertical über uns steht, die Schichtdicke also grösser ist.

Ångström findet im Ultraroth Bänder bei 1.8 μ (scharf), 5.8 (schwächer), 6.7 (unsicher), 9.1—10.0 (stark, vielleicht doppelt): das erste und letzte Band findet sich auch im Sonnenspectrum.

260. Das erste Gas, bei welchem eine vollkommen discontinuirliche Linienabsorption beobachtet wurde, und zwar durch Brewster[5]), ist die **Unter-**

1) W. N. Hartley, Nat. **30**. p. 384 (1884).

2) E. Meyer, Ueber die Absorption der ultravioletten Strahlung in Ozon. Drudes Ann. **12**. p. 849—859 (1903).

3) A. Levy, Ciel et Terre **19**. p. 291—298 (1898)*.

4) K. Ångström, Ark. f. Mat., Astron. och Physik **1**. p. 347—353, 395—400 (1904).

5) D. Brewster, Observations on the lines of the solar spectrum and on those produced by the earth's atmosphere, and by the action of nitrous acid gas (1833). Trans. Roy. Soc.

alpetersäure, NO_2. Das Spectrum wurde später von Miller[1]), der eine sehr nangelhafte Zeichnung giebt, und von Robiquet[2]) von Neuem beschrieben. Brewster meinte irrhümlich Coincidenzen zwischen manchen Linien des Spectrums und Fraunhoferchen Linien gefunden zu haben, er beschreibt onst ganz richtig, dass n dünner Schicht die Absorption sich wesentich im Blau und Violett äussere, bei zuehmender Dichte oder Dicke aber die Absorption immer weiter

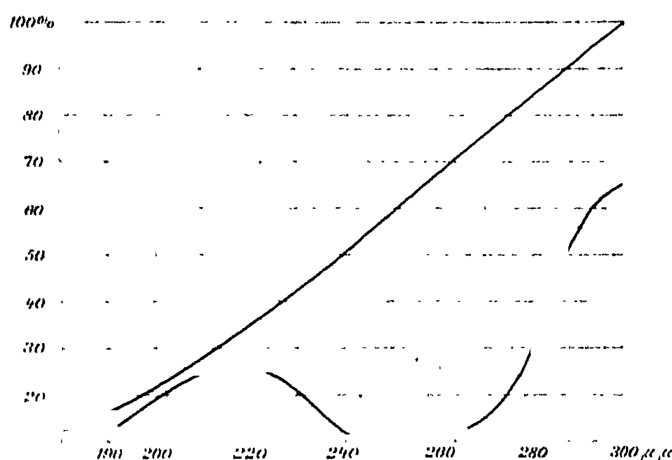


Fig. 92.

nach langen Wellen hin rückt, und dass namentlich bei Erhitzen das Gas blutroth, schliesslich ganz schwarz, d. h. undurchsichtig werde. Er giebt auch eine bessere Zeichnung des Spectrums.

Dann beobachtete Luck[3]), dass durch salpetrige Säure, N_2O_3, dieselbe Absorption hervorgebracht werde, vermuthet aber schon, dass hier nicht zwei verschieden gebaute Moleceln die gleiche Absorption hervorrufen, sondern dass es sich um einen Zerfall von N_2O_3 handle, wobei NO_2 gebildet werde. Das ergab sich denn auch bei einer Untersuchung durch Moser.[4]) Lockyer[5]) dagegen sagt irrthümlich, die beiden Substanzen erzeugten verschiedene Absorptionsspectra. Chappuis[6]) findet wieder, dass nur NO_2 die Linienabsorption hervorbringe, meint dagegen, N_2O_3 erzeuge continuirliche Absorption im ganzen Spectrum bis auf Grün und Blau. Eine weitere Untersuchung führt Bell[7]) durch, um zu entscheiden, ob die Absorption durch N_2O_4 oder NO_2

Edinb. 12. III. p. 519–530 (1831). On the lines of the solar spectrum. Phil. Trans. 150. I. p. 149–160 (1860).

1) W. A. Miller, Experiments and observations on some cases of lines in the prismatic spectrum produced by the passage of light through coloured vapours and gases, and from certain coloured flames. Phil. Mag. (3) 27. p. 81–91 (1845).

2) E. Robiquet, Recherches sur les raies du spectre solaire et des différents spectres électriques. C. R. 49. p. 606–610 (1859).

3) E. Luck, Ueber das Verhalten der salpetrigen Säure und Untersalpetersäure gegen durchgehendes Licht. Zs. f. analyt. Chem. 8. p. 402–405 (1869).

4) J. Moser, Die Spectren der salpetrigen und der Untersalpetersäure. Wiedem. Ann. 2. p. 139–140 (1877).

5) J. N. Lockyer, Nat. 10. p. 89 (1874).

6) J. Chappuis, Étude spectroscopique sur l'ozone. Ann. sc. de l'école norm. sup. (2) 1. p. 137–186 (1882).

7) L. Bell, Notes on the absorption spectrum of nitrogen peroxide. Amer. chem. J. 7. p. 32–34 (1885).

bedingt sei; er spricht sich für Letzteres aus. Photometrische Messungen zeigen, dass mit steigender Temperatur sowohl die allgemeine, als auch die selective Absorption zunimmt, das Spectrum aber stets identisch bleibt bis zu Temperaturen, bei denen das Glas anfängt weich zu werden. Auch Liveing und Dewar[1]) finden, N_2O_4 erzeuge nur Absorption an beiden Enden des Spectrums, die Linien rühren von NO_2 her.

Die einzige brauchbare Zeichnung und Messung des Spectrums verdanken wir Hasselberg[2]), welcher dieselbe mit drei hinter einander gesetzten gradsichtigen Prismensystemen ausgeführt hat. Das Spectrum ist ein sehr regelloses, scharfe Linien, Gruppen solcher und breite Bänder wechseln mit einander ab, von einem gesetzmässig gebauten Bandenspectrum mit seinen regelmässig gelagerten Kanten sieht man nichts. Trotzdem ist wohl nicht zu bezweifeln, dass wir es mit einem Bandenspectrum zu thun haben, nur wird die auflösende Kraft des Apparates nicht ausgereicht haben, und es sind die günstigsten Bedingungen für die einzelnen Theile des Spectrums nicht gefunden worden.

Weiss[3]) hatte angegeben, die Linien dieses Spectrums verschöben sich mit veränderter Stärke der Absorption; Hasselberg zeigt, dass das falsch sei. Wohl treten scheinbare Verschiebungen auf, indem neben Linien andere erscheinen, die mit ihnen zusammenfliessen können und dadurch eine einseitige Verbreiterung erzeugen. Mit zunehmender Dicke oder Dichte ändert sich die Farbe des Gases von strohgelb durch orange und dunkelroth nach schwarz hin, da die Absorption von Blau immer weiter nach Roth anwächst.

Flüssige Untersalpetersäure hat Kundt[4]) untersucht; er sagt, sie zeige das Spectrum der Dämpfe, nur sehr schwach. Gernez[5]) dagegen findet, das Spectrum sei ein anderes; wenn man aber Benzol, Nitrobenzol, Schwefelkohlenstoff oder Chloroform Untersalpetersäure absorbiren lasse, so zeigen die Flüssigkeiten das Dampfspectrum. In anderen Flüssigkeiten erhalte man ein anderes Spectrum.

Liveing und Dewar[6]) untersuchen für N_2O_4 Flüssigkeit und Dampf: die Flüssigkeit zeigt einige unscharfe Banden, wo im Dampf die Linien besonders dicht liegen. Bei steigender Temperatur wird die Absorption immer stärker, die continuirliche Absorption rückt immer weiter nach Roth. Bei

1) G. D. Liveing and J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **46**. p. 222—230 (1889). Siehe auch Phil. Mag. (5) **26**. p. 286—290 (1888).

2) B. Hasselberg, Studien auf dem Gebiete der Absorptionsspectralanalyse. Mém. ac. St. Petersb. (7) **26**. Nr. 4. (1878).

3) A. J. Weiss, Ueber die Abhängigkeit der Liniendistanzen im Spectrum des Gases der Untersalpetersäure von der Dicke der durchlaufenen Schicht. Wien. Ber. **43**. II. p. 208—211 (1861). Auch Pogg. Ann. **112**. p. 153—155 (1861).

4) A. Kundt, Ueber das Absorptionsspectrum der flüssigen Untersalpetersäure. Pogg. Ann. **141**. p. 157—159 (1870).

5) D. Gernez, Sur les raies d'absorption produites dans le spectre par les solutions des acides hypoazotique, hypochlorique et chloreux. C. R. **74**. p. 165—168 (1872). J. d. phys. **1**. p. 60—62 (1872).

6) G. D. Liveing and J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **46**. p. 222—230 (1889).

155° sind Flüssigkeit und Dampf identisch. Die Absorption soll nur von NO_2 hervorgebracht werden.

Hartley[1] findet, dass NO_2 im Ultraviolett zwischen 321 und 238 durchlässig sei, N_2O_3 in dicker Schicht zwischen 336 und 237, in dünner bis 221. Chappuis theilt noch mit, dass flüssige salpetrige Säure keine Banden zeige, nur Blau durchlasse.

Bei den Untersuchungen über das Absorptionsspectrum des Ozon findet Chappuis[2], dass, wenn in dem Apparat zur Erzeugung des Ozon ein Gemisch von O und N vorhanden ist, eine höhere Oxydationsstufe des N entsteht, welche er **Uebersalpetersäure,** acide pernitrique, nennt. Sie zeigt im Absorptionsspectrum: 1: 668—665. 2: 639. 3: 632—628. 4: 628—625. 5: 617. 6: 606. 7: 598. 8: 590—588.5. Die Banden 1 und 4 sind die schärfsten und dunkelsten, schon in einer Schicht von 0.1 m sichtbar, 2 und 5 sind fein und schwach, erst bei 2 m Schicht erkennbar.

261. Es sind noch einige wenige Gase oder Dämpfe vorhanden, welche characteristische Absorptionsspectra besitzen; es möge hier zusammengestellt werden, was in dieser Beziehung bekannt ist.

1. Verbindungen des Cl.

Die verschiedenen **Chlorsäuren** sind wiederholt untersucht. W. H. Miller[3]) findet, Euchlorine erzeuge viele unregelmässige breite Absorptionsbänder. Nach späteren Untersuchungen ist Euchlorin nichts als ein Gemisch von Unterchlorsäure (Cl_2O_4) und Chlor. W. A. Miller[4]) giebt an, Ueberchlorsäure (Cl_2O_7), Chlorige Säure (Cl_2O_3) und Euchlorine erzeugten dasselbe Spectrum, von welchem er eine kleine Zeichnung giebt. Dagegen zeige Unterchlorige Säure (Cl_2O) keine characteristische Absorption. Gernez[5]) sagt, Unterchlorige Säure, Chlorige Säure und Unterchlorsäure erzeugten das gleiche Absorptionsspectrum, nur müsse für das erste Gas die Schicht viel dicker sein. Es kann nicht zweifelhaft sein, dass, wenn wirklich die Spectra identisch sind, immer ein und dasselbe Dissociationsproduct die Absorption bedingt; aber es ist unbekannt, welches das ist. Cl_2O_7 ist auch von Liveing und Dewar[6]) untersucht; es zeige 9 abschattirte Banden in nahe gleichen Abständen zwischen 373 und 310 $\mu\mu$ und noch einige schwächere. Für die kürzeren Wellen sei es ganz durchsichtig.

Ueber die Absorption von in Wasser gelöstem Cl_2O_3 sagt W. A. Miller, es absorbire die kürzeren Wellen continuirlich; Gernez dagegen sieht in Lösungen von Cl_2O, Cl_2O_3 und Cl_2O_4 die Hauptlinien des gemeinsamen Absorp-

1) W. N. Hartley, On the absorption of solar rays by atmospheric ozone. J. chem. Soc. **39**. p. 111—128 (1881).

2) J. Chappuis, Ann. sc. école norm. sup. (2) **11**. p. 137—186 (1882) und C. R. **94**. p. 946—948 (1882).

3) W. H. Miller, Phil. Mag. (3) **2**. p. 381—382 (1833); Pogg. Ann. **28**. p. 386—388 (1833).

4) W. A. Miller, Phil. Mag. (3) **27**. p. 81—91 (1845).

5) D. Gernez, C. R. **74**. p. 803—805 (1872).

6) G. D. Liveing and J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **135**. p. 71—74 (1883).

tionsspectrums: dasselbe gelte für Cl_2O und für Cl_2O_3 in der Lösung von Chloroform.[1])

Eine genauere Untersuchung ist von Käbitz[2]) durchgeführt worden. Er findet für ClO_2 ein Spectrum, das aus zahlreichen Banden besteht, deren jede nach kurzen Wellenlängen hin ihre Kante hat. Man kann sie dem Aussehen nach in Serien zerlegen, von welchen 2 stärker sind, zwei schwächer. Die gemessenen Kanten liegen bei:

Stärkere Serien				Schwächere Serien			
1. Serie	Differenz	2. Serie	Differenz	1. Serie	Differenz	2. Serie	Differenz
3811	99	3830		3973	109	3850	101
3910	105	3931	101	4082	116	3951	107
4015	112	4038	107	4198	126	4058	110
4127	123	4152	114	4324	132	4168	
4250	123	4273	121	4456	138		
4373	135	4403	130	4594	152		
4508	147	4542	139	4746			
4655		4692	150	–			

Cl_2O zeigt dasselbe Spectrum, aber sehr viel schwächer, es ist also vermuthlich durch ClO_2 verunreinigt.

Cl_2O_7, Ueberchlorsäure, absorbirt continuirlich von etwa 290 $\mu\mu$ an.

$ClOH$ und ClO_3H zeigen continuirliche Absorption von 388 $\mu\mu$ an.

Dass **Jodmonochlorid** ein Absorptionsspectrum gebe, beobachtet zuerst Gernez.[3]) Es seien bei 10° in einer Schicht von 30 cm Dicke zwischen dem rothen Ende und D 30 Linien vorhanden, dann noch 2 im Gelben. Genauer untersucht ist das Spectrum von Roscoe und Thorpe[4]) in einem Rohr von 14 cm Länge. Bei niedriger Temperatur sind Linien nur zwischen Roth und 568 zu sehen, bei höherer reichen sie bis 528, und Roscoe und Thorpe haben 66 derselben gemessen.

Nitrosylchlorid ($NOCl$) entwickelt rothbraune Dämpfe, deren Absorptionsspectrum von Magnanini beschrieben wird. In einer Schicht von 49 cm Dicke zeigt es 7 nicht in Linien auflösbare Streifen, deren Mitten nach der Zeichnung etwa 635, 617, 600, 587, 561, 550, 538 liegen. Bei 520 beginnt vollständige Absorption.

Chlorwasserstoff (HCl) absorbirt Wärmestrahlen, wie schon Tyndall[6]) fand. Der Absorptionsstreif liegt nach Julius[7]) bei 3.68 μ, nach Angström

1) D. Gernez, C. R. **74.** p. 465—468 (1872).
2) B. Käbitz, Dissertation Bonn, 1905.
3) D. Gernez, C. R. **74.** p. 660—662 (1872).
4) H. E. Roscoe and T. E. Thorpe. Phil. Trans. **167.** I. p. 207—212 (1876).
5) G. Magnanini, Rendic. Acc. Lincei (4) **5.** p. 908—911 (1889), auch Zs. f. physik. Chem. **4.** p. 427—428 (1889).
6) J. Tyndall, Phil. Trans. **152.** I. p. 59—98 (1862).
7) W. H. Julius, Arch. Néerl. **22.** p. 310—383 (1888).

und Palmaer[1]) bei 3.11 μ. Flüssige Salzsäure zeigt nach Abney und Festing[2]) im Ultraroth Absorptionslinien bei 732, 741, 845, 867, 949 $\mu\mu$, alle sehr schwach.

262. 2. Verbindungen des Cr.

Dass **Chromoxychlorid** oder Chlorchromsäure (CrO_2Cl_2) ein besonderes Absorptionsspectrum giebt, bemerkt schon W. H. Miller[3]). Es wird genauer untersucht und einige Linien werden gemessen von Stoney und Reynolds[4]), welche darin Gesetzmässigkeiten zu finden glauben. Cornu[5]) bemerkt aber, dass diese Schlüsse falsch seien.

Genauer ist die Substanz von Käbitz[6]) untersucht. Die Flüssigkeit absorbirt von Roth an alle kürzeren Wellen. Im Dampfe aber treten zahlreiche Bänder auf, welche sich in 5 gesetzmässig gebaute Serien ordnen lassen. Gemessen wurde nur das Stück von 5880 bis 5550 A; es fanden sich folgende Zahlen mit der Vertheilung in Serien:

1. Serie	Differ.	2. Serie	Differ.	3. Serie	Differ.	4. Serie	Differ.	5. Serie	Differ.
						5866	17	5855	53
5847	17	5837	16	5828	17	5819	46	5802	38
5800	15	5791	14	5781	41	5773	45	5764	44
5755	15	5747	15	5737	45	5728	44	5720	44
5710	13	5702	11	5692	41	5684	14	5676	43
5667	14	5658	12	5618	11	5640	42	5633	42
5623	11	5616	12	5607	10	5598	38	5591	—
5582		5571		5567		5560			

263. 3. Verbindungen des H und des C.

Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2, soll nach Russel und Lapraik[7]) in 20% Lösung einen Absorptionsstreif bei 674—638 haben. Nach Hartley[8]) absorbirt es kurze Wellen unter 2925. Nach Friedel[9]) ist die Absorption im Ultraroth sehr stark. Nach Spring[10]) ist die Farbe des Lichtes, welches durch eine 98% Lösung in 1 m langer Schicht gegangen ist, blau mit etwas Grün.

Bromwasserstoff absorbirt nach Tyndall[11]) Wärmestrahlen stärker als Brom.

Für Wasserdampf siehe § 251 ff.

Für Dämpfe organischer Verbindungen liegen zahlreiche Angaben vor.

1) K. Angström et W. Palmaer, Öfvers. K. Vet.-Ak. Förhandl. 1893. Nr. 6.
2) W. de W. Abney and Festing, Phil. Trans. **172**, III. p. 887—918 (1881).
3) W. H. Miller, Phil. Mag. (3) **2**. p. 381—382 (1833).
4) G. J. Stoney and J. E. Reynolds, Phil. Mag. (4) **42**. p. 41—52 (1871).
5) A. Cornu, J. d. phys. **1**. p. 63—64 (1872).
6) B. Käbitz, Dissertation Bonn 1905.
7) W. J. Russell and W. Lapraik, Nat. **22**. p. 368—370 (1880).
8) W. N. Hartley, J. chem. soc. **39**. p. 111—128 (1881).
9) Ch. Friedel, Wiedem. Ann. **55**. p. 453—478 (1895).
10) W. Spring, Bull. Acc. Belg. (3) **29**. p. 363—384 (1895).
11) J. Tyndall, Phil. Trans. **152**. I. p. 59—98 (1862).

a) **Aethan,** C_2H_6, hat nach Coblentz[1]) Bänder bei 3.39 μ und 6.85 μ.

b) **Aethyläther,** $(C_2H_5)_2O$. Nach Ångström[2]) liegen im Ultraroth Absorptionsmaxima bei 3.45 μ, 5.53—5.92, 9.89. Nach Coblentz[1]) bei 3.15 und 7.00.

c) **Acetylen,** C_2H_2. Für das Ultraroth giebt Coblentz[1]) Bänder bei 3.08 μ und 7.38 μ. Den sichtbaren Theil hat Baccei[3]) untersucht. In einer Röhre von 25 m Länge erscheinen bei 16 Atm. Druck: das Band 6842—6815, Linien bei 6421, 6117, 6395, 5707, 5419, 5435. Bei abnehmendem Druck verschwinden: bei 10 Atm. 5707; bei 9 Atm. 6421, 5435; bei 8 Atm. das Band und 5419, bei 5 Atm. 6117; die letzte Linie 6421 bei 3.5 Atm. Bei 70 m Schicht und 16 Atm. waren die drei ersten Linien zu einem Bande 6426—6395 zusammengeflossen, noch eine schwache Linie 4062 sichtbar.

d) **Anilin,** $C_6H_5NH_2$, zeigt nach Pauer[4]) zahlreiche Linien: 2975, 2957, 2945, 2940, 2935, 2920—2915, 2910, 2900, 2895, 2887, 2885, 2880—2875, 2870, 2862, 2820, 2760. Dann folgt continuirliche Absorption, die mit steigender Temperatur zu längeren Wellen rückt.

e) **Benzol,** C_6H_6. Im Ultraroth findet Ångström[5]) Absorptionsmaxima bei 3.01 μ, 6.02—6.52, 8.81, 11.18. Für das Ultraviolett sind Messungen von Pauer[4]) und Friedrichs[6]) vorhanden. Sie stimmen im Allgemeinen überein, doch sind letztere viel genauer, so dass ich sie allein angeben will. Es sind eine grosse Anzahl von Banden sichtbar, die sämmtlich nach längeren Wellen abschattirt sind. Es lassen sich 8 Gruppen unterscheiden, in deren jeder die Bande mit kleinster Wellenlänge am stärksten, die folgenden schwächer sind. Die gemessenen Kanten sind: **2259**, **2270** (diese bilden wahrscheinlich das Ende einer weiteren neunten Gruppe). 8te Gruppe: **2305**, **2308**, **2319**, **2328**, **2337**, **2348**. 7te Gruppe: **2356**, **2370**, **2381**, **2388**, **2397**. 6te Gruppe: **2404**, **2408**, **2415**, **2420**, **2426**, **2430**, **2434**, **2437**, **2451**. 5te Gruppe: **2458**, **2463**, **2470**, **2481**, **2500**, **2510**, **2516**. 4te Gruppe: **2526**, **2530**, **2538**, **2543**, **2550**, **2558**, **2561**, **2564**, **2568?**, **2570**, **2583**. 3te Gruppe: **2588**, **2593**, **2598**, **2603**, **2614**, **2625**, **2628**, **2631**. 2te Gruppe: **2633**, **2638**, **2661**. 1te Gruppe: **2670**, **2675**, **2681**, **2688**, **2694**. Es konnten nicht alle Kanten in den Gruppen gemessen werden, so dass die Angaben noch unvollständig ;sind. Interessant ist die Vergleichung mit der Absorption der Flüssigkeit, siehe Kap. V.

f) **Aethylbenzol,** $C_6H_5(C_2H_5)$, zeigt nach Pauer[4]) Bänder bei: **2665**, **2635**, **2626**, **259**.

g) **Brombenzol,** C_6H_5Br, zeigt nach Pauer[4]) folgende Linien: **2705**, **2700**, **2683**, **2678**, **2667**, **2664**, **2650**, **2630**, **2627**, **2618**, **2595**, **2591**, **2540**—**2530**, **2495**, von **2380** an continuirliche Absorption.

1) W. W. Coblentz, Astrophys. J. **20**. p. 207—223 (1904).
2) K. Ångström, Öfvers. K. Vet. Ak. Förh. 1890. Nr. 7. p. 331—352.
3) P. Baccei, Nuovo Cim. (4) **9**. p. 177—191 (1899).
4) J. Pauer, Wiedem. Ann. **55**. p. 363—379 (1897).
5) K. Ångström, Öfvers. K. Vet. Ak. Förh. 1890. Nr. 7. p. 331—352.
6) W. Friedrichs, Dissert. Bonn 1905.

h) **Chlorbenzol,** C_6H_5Cl, hat nach Pauer[1]) folgende Linien: 2711, 2705, 2703, 2677. 2665, 2663, 2645, 2632, 2630, 2625, 2603, 2595, 2593, 2585, 2490.

i) **Jodbenzol,** C_6H_5J, giebt nach Pauer[1]) zwei Linien 2625 und 2605, ausserdem continuirliche Absorption, welche mit steigender Temperatur von 2320 bis 2980 vorrückt.

k) **Nitrobenzol,** $C_6H_5NO_2$, zeigt nach Pauer[1]) nur continuirliche Absorption, welche mit steigender Temperatur von 2560 bis 2900 vorrückt.

l) **Butan,** C_4H_{10}, hat nach Coblentz[2]) im Ultraroth Bänder bei 3.42 μ und 6.85 μ.

m) **Methan,** CH_4, absorbirt nach Tyndall[3]) Wärmestrahlen stark. Ångström[4]) findet Absorptionsmaxima bei 2.12 μ, 3.18, 10.59; Coblentz[2]) giebt 3.31 und 7.70.

n) **Methyläther,** $(CH_3)_2O$, hat nach Coblentz[2]) Bänder bei 3.45 μ, 6.88 μ.

o) **Pyridin,** C_5H_5N, zeigt nach Pauer[1]) im Ultraviolett viele Linien: 2790, 2712, 2699, 2661, 2650, 2625, 2615; dann folgt continuirliche Absorption.

p) **Thiophen,** C_4H_4S, absorbirt nach Pauer[1]) im Ultraviolett continuirlich von 246 μμ an.

q) **Toluol,** $C_6H_5CH_3$, giebt nach Pauer[1]) Absorptionslinien bei: 2680, 2672, 2670, 2646, 2642, 2635, 2630, 2615, 2602, 2600, 2590, 2585, 2580, 2570, 2555, 2550, 2540, 2530, 2525, 2175.

r) **Xylole,** $C_6H_4(CH_3)_2$, sind von Pauer[1]) untersucht. Er findet in Orthoxylol: 2625, 2620; in Metaxylol: 2722, 2707, 2675, 2640, 2625, 2617, 2605, 2580; in Paraxylol: 2740, 2730, 2685, 2673, 2612, 2627, 2615, 2601, 2585, 2560, 2535.

s) **Amylnitrit** ist von Soret[5]) untersucht. Er sieht im Dampf, unschärfer auch in der Flüssigkeit, sechs fast äquidistante Banden, als deren Lage angegeben wird: kurz vor H (397 μμ) bis L (382); auf M (373); von N (358) bis N½O (etwa 351); O (344) bis O½P (etwa 340); zwischen P (336) und Q (329), näher an Q; zwischen Q und R (318). — Aethylnitrit soll ein sehr ähnliches Spectrum schwächer zeigen.

t) **Leuchtgas,** bekanntlich ein variables Gemisch mehrerer der genannten Gase, lässt kurze Wellen schlecht durch, wie schon W. A. Miller fand und seitdem oft bemerkt ist. Nach Liveing[6]) absorbirt es von 2680 an stark, von 2580 an vollständig.

264. Verbindungen des Mn.

Mangansuperchlorid (Mn_2Cl_7) giebt ein Absorptionsspectrum, welches W. A. Miller[7]) zuerst beobachtet und abbildet. Luck[8]) beschreibt das

1) J. Pauer, Wiedem. Ann. **55**. p. 363–379 (1897).
2) W. W. Coblentz, Astrophys. J. **20**. p. 207—223 (1904).
3) J. Tyndall, Phil. Trans. **152**, I. p. 59—98 (1862).
4) K. Ångström, Öfvers. K. Vet. Ak. Förh. 1890. Nr. 7. p. 331—352.
5) J. L. Soret et A. Rilliet, C. R. **89**. p. 747—749 (1879).
6) G. D. Liveing, Proc. Roy. Institut. **10**. p. 245—252 (1883)
7) W. A. Miller, Phil. Mag. (3) **27**. p. 81—91 (1845).
8) E. Luck, Zs. f. anal. Chem. **8**. p. 405 (1869).

Spectrum nach willkürlicher Scala als aus 8 Linien bestehend, von welchen 4 sehr fein sind und zwei Doppellinien bilden, während die übrigen 4 breiter sind.

Dass diese Angabe unrichtig ist, zeigt Friedrichs.[1]) Das ganze sichtbare Spectrum von Orange bis weit ins Blau hinein ist mit Banden bedeckt. Sie zerfallen in Gruppen, die abwechselnd stärker und schwächer sind; jede Bande und Bandengruppe ist nach Roth hin abschattirt. Ich will nur die Zahlen für die erste Kante der Gruppen anführen, wobei ich die stärkeren Gruppen von den schwächeren trenne:

Stärkere Gruppen		Schwächere Gruppen	
Kanten	Differenz	Kanten	Differenz
5274		5212	
	204		200
5070		5012	
	188		193
4882		4829	
	174		166
4708		4663	
	165		
4543			
	153		
4390			

Offenbar ist das Spectrum ganz gesetzmässig gebaut, wenn auch wegen Unschärfe die Photographien nicht genügten, die Structur aufzuklären.

265. 5. Verbindungen des N.

NO ist von Kreusler[2]) im Ultraviolett untersucht. Es zeigt keine Spur von Linien. Die Absorptionsconstanten α berechnet nach $i = i_0 e^{-\alpha d}$ für d gleich 1 cm ergaben sich zu

λ	300	250	240	230	220	210	200	$\mu\mu$
α	0,00083	0,00318	0,02406	0,05223	0,08424	0,09526	0,14932	

NH_3, **Ammoniak**, ist nach verschiedenen Angaben[3]) ganz durchsichtig für das sichtbare und ultraviolette Spectrum. Nach Tyndall[4]) und Garibaldi[5]) werden Wärmestrahlen stark absorbirt. Dagegen entstehen, wenn das Gas von Flüssigkeiten aufgenommen ist, Absorptionsstreifen. Nach Schönn[6]) sind in Ammoniakwasser 3 Streifen vorhanden, welche nach der Zeichnung etwa bei 650, 643, 560 $\mu\mu$ liegen. Von Russell und Lapraik[7]) liegen zwei Angaben vor: nach der ersten sind Streifen bei 650, 630, 610, 556 vorhanden, von welchen der erste am stärksten, der zweite ziemlich scharf ist; nach der zweiten: 708—698, verlaufend bis 685; 654—649, 633—628, 609—603, 570—566

1) W. Friedrichs, Dissertation. Bonn 1905.
2) H. Kreusler, Drudes Ann. **6**. p. 412—423 (1901).
3) Z. B. W. A. Miller, Phil. Trans. **152**, I. p. 861—887 (1863) und W. J. Russel and W. Lapraik, Nat. **22**. p. 368—370 (1880).
4) J. Tyndall, Phil. Trans. **152**, I. p. 59—98 (1862).
5) P. M. Garibaldi, Nuovo Cim. (2) **3**. p. 231—253 (1870).
6) L. Schönn, Pogg. Ann. Ergänzungsbd. **8**. p. 670—675 (1878); Wiedem. Ann. **6**. p. 267—270 (1878).
7) W. J. Russell and W. Lapraik, Nat. **22**. p. 368—370 (1880); J. chem. soc. (2) **21**. p. 168—173 (1881).

sehr schwach. — Nach Soret[1]) liegt im Ultraviolett ein Streifen bei 274—232; nach Hartley und Dobbie[2]) rührt er aber nur von einer Verunreinigung durch Pyridin her, reines Ammoniak zeigt ihn nicht. — Nach Abney und Festing[3]) sind im Ultraroth zahlreiche Absorptionsstreifen und -Linien:

732 Linie, 774 Linie, 796—799 Band, 885 Linie, 895—903 Band, 903—907 Band, 907—913 Band, 915 Linien, 934—949 Band, 949—999 Band, 972—985 Band, 999—1011 Band; von hier an volle Absorption. Siehe Taf. I.

Coblentz[4]) giebt eine Zeichnung des weiteren ultrarothen Spectrums, welches danach eine grosse Anzahl schärferer Linien und breiterer schwacher Bänder zeigt. Es lässt sich etwa ablesen:

2.95, 5.7—5.9, 6.1, 6.5, 6.9—7.2, 8.7—9.1, 9.3, 9.8—10.1, 10.4, 10.75, 11.2, 11.4, 11.7, 12.0, 12.3, 12.8, 13.3—13.6, 13.7—14.2.

Unter den Linien seien mehrere Paare mit constanter Schwingungsdifferenz.

Ammoniak in Alcohol soll nach Russell und Lapraik zwei Bänder bei 650 und 630 besitzen.

266. 6. Verbindungen des S.

Schwefelkohlenstoff (CS_2). Tyndall[5]) sagt, der Dampf absorbire sehr stark die ultrarothen Strahlen, die CO_2 aussende. Dann hat Ångström[6]) spectrobolometrisch zwei Absorptionsstreifen bei 4.62 und 8.72 μ gefunden. Im flüssigen CS_2 findet er die Streifen etwas verschoben, etwa bei 4.65 und bei 8.4, während Julius[7]) für diesen Fall 4.65 und 8.05 angiebt. Für das Ultraviolett liegen Beobachtungen von Liveing und Dewar[8]) vor: Wenig Dampf erzeuge einen Absorptionsstreif zwischen P (= 336) und T (= 302), der nach beiden Seiten abschattirt ist, während bei mehr Dampf dies Band sich von 340 bis 300 verbreitert und ein neuer Streif von 258 bis zu Ende erscheint. (Für die Flüssigkeit siehe § 290).

Pauer[9]) findet, dass die Absorptionsbande im Dampf zwischen 330 und 298 liegt und in Linien auflösbar ist, deren Wellenlängen er angiebt. In der Flüssigkeit sieht er das Band zwischen 332 und 302 und continuirliche Absorption von 258 an. Bei sehr dicker Schicht werde alles von 377 an absorbirt. Pauer giebt auch die Lage des Absorptionsstreifens in verschiedenen Lösungsmitteln. — Auch W. A. Miller[10]) hat Beobachtungen ohne Wellenlängen.

1) J. L. Soret, Arch. sc. phys. et nat. (2) **61**. p. 322—359 (1878); siehe auch ibid. (3) **9**. p. 513—554 (1883).
2) W. N. Hartley and J. J. Dobbie, J. chem. Soc. **77**. p. 318—327 (1900).
3) W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Trans. **172**, III. p. 887—918 (1881).
4) W. W. Coblentz, Astrophys. J. **20**. p. 207—223 (1904).
5) J. Tyndall, Proc. Roy. Soc. **35**. p. 129—130 (1883).
6) K. Ångström, Öfv. K. Vet.-Ak. Förhandl. 1890. Nr. 7. p. 331—352.
7) W. H. Julius, Verh. Ak. v. Wet. Amsterd. **1**, 1 (1892).
8) G. D. Liveing and J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **35**. p. 71—74 (1883).
9) J. Pauer, Wiedem. Ann. **61**. p. 363—379 (1897).
10) W. A. Miller, Phil. Trans. **152**, I. p. 861—887 (1863).

Von **schwefliger Säure** (SO_2) findet Tyndall[1], dass sie Wärmestrahlen stark absorbire: es wird sich um das Band handeln, welches W. H. Julius[2] in Emission bei etwa 10 μ gefunden hat. Für das Ultraviolett theilt W. A. Miller[3] mit, dass das Spectrum plötzlich abschneide. Liveing und Dewar[4] finden schwache Absorption von 341 an, starke zwischen 318 und 263, dann wieder schwache bis zum Ende (230). Nach Soret[5] absorbirt eine Lösung in Wasser alles von 329 an.

Für **Schwefelwasserstoff** (SH_2) liegen ganz dieselben Angaben von Tyndall und W. A. Miller vor. Liveing und Dewar[4] finden völlige Absorption für $\lambda < 258$, vorher theilweise Absorption. Bacci[6] sieht bei einer Schicht von 70 m und 12 Atm. Druck ein Absorptionsband 6781—6735.

Schwefelarsen (SAs) erzeugt nach Brewster[7] starke Absorption im sichtbaren Spectrum.

267. 7. Verbindungen des Se.

Selenige Säure (SeO_2) und Selensäure (H_2SeO_4) erzeugen nach Gernez[8] als Dampf ein cannelirtes Spectrum im Blau und Violett.

Selenchlorür (Se_2Cl_2) giebt ein cannelirtes Spectrum, welches an der Grenze von Grün und Blau beginnt, sich bis ins Ultraviolett erstreckt.

Selenbromür (Se_2Br_2) erzeugt ein Absorptionsspectrum von fast äquidistanten Linien im weniger brechbaren Theil des Spectrums.

268. 8. Verbindungen des Te.

Tellurdichlorid ($TeCl_2$) giebt nach Gernez[9] cannelirte Banden im Orange und Grün. Michaelis[10] sagt, beim Erhitzen werde der Dampf immer heller, schliesslich rein gelb, und zeige dann kein Absorptionsspectrum; es beruhe das auf einem Uebergang in Tetrachlorid und Dioxyd. Michaelis giebt auch Messungen der Kanten nach Wüllner.

In neuerer Zeit hat Friedrichs[11] das Spectrum wieder gemessen. Die Bänder sind sämmtlich nach Roth abschattirt und bilden Gruppen: doch genügten die Photographien nicht, die Structur ganz aufzuklären. Ich gebe im Folgenden die Messungen von Wüllner und Friedrichs:

Wüllner: 642, 649, 621, 616, 612, 600, 580, 575, 560,
Friedrichs: — — — 5758, 5722, 5685, 5659, 5636, 5603, 5586,

Wüllner: — 549, 539 537, 529—527, 522—521, 517
Friedrichs: 5563, 5538, 5501, 5487, 5465, 5443, 5417, 5351 — —

1) J. Tyndall, Phil. Trans. **152**, I. p. 59—98 (1862).
2) W. H. Julius, Arch. Néerl. **22**. p. 310—383 (1888).
3) W. A. Miller, Phil. Trans. **152**, I. p. 881—887 (1863).
4) G. D. Liveing and J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **35**. p. 71—74 (1883).
5) L. Soret, Arch. sc. phys. et nat. (2) **61**. p. 322—359 (1878). p. 346.
6) P. Bacci, Nuovo Cim. (4) **9**. p. 177—191 (1899).
7) D. Brewster, Trans. Roy. Soc. Edinb. **12**, III. p. 519—530 (1834); Phil. Mag. (3) **8**. p. 384—392 (1836).
8) D. Gernez, C. R. **74**. p. 1190—1192 (1872).
9) D. Gernez, C. R. **73**. p. 744, **74**. p. 1190—1192 (1872).
10) A. Michaelis, Ber. Chem. Ges. **20**. p. 2488—2492 (1887).
11) W. Friedrichs, Dissertation Bonn 1905.

Tellurdibromid ($TeBr_2$) zeigt nach Gernez[1]) cannelirte Banden, namentlich im Roth und Gelb.

C. Absorption einiger fester Körper.

269. Für den optisch wichtigsten festen Körper, das **Glas**, wurde schon früh bemerkt, dass es an beiden Enden des sichtbaren Spectrums anfange, undurchlässig zu werden, für diese Theile also in den Apparaten durch andere brechende Medien ersetzt werden müsse. So finden für das Ultraroth Melloni[2]), Esselbach[3]), Lamansky[4]), Langley[5]) und viele Andere Glas schlecht, für das Ultraviolett, um nur einige Beobachter zu nennen: Becquerel[6]), Draper[7]), Stokes[8]), Miller[9]). Es ist indessen damals noch wenig Rücksicht auf die besondere Beschaffenheit des Glases genommen worden, die namentlich für die kürzeren Wellenlängen erhebliche Unterschiede hervorruft.

Auch die älteren Messungen über die Absorption von Gläsern haben sehr wenig Bedeutung. Die Zahlen beziehen sich auf die durchgelassene Wärme- oder Lichtstrahlung; aber ohne dass dabei die chemische Zusammensetzung des Glases angegeben wurde, sehr oft auch ohne Angabe der Dicke des Glases. Aber selbst wo solche Angaben vorliegen, haben die Zahlen keine Bedeutung, da man aus Angaben für die Gesammtabsorption bei bestimmter Dicke nicht für irgend eine andere Dicke umrechnen kann; denn das Lambert'sche Gesetz gilt nur für homogene Strahlung.

Derartige Angaben für Wärmestrahlung macht z. B. Melloni[2]), der sagt, Flintglas absorbire 33%, Crownglas 51% der auffallenden Wärme.

Petinelli[10]) findet, Glas von 12 μ Dicke lasse 50% der Strahlung eines Körpers von 100° C. durch, aber 73% eines Körpers von 360° C.; wenn das Glas erwärmt werde, lasse es weniger durch.

Erheblich wichtiger ist die Untersuchung von Zsigmondy[11]), der zwar auch nur die Gesammtstrahlung benutzt, aber wohl definirte Glassorten anwendet, um den Einfluss bestimmter Beimengungen zu erkennen. Es zeigt sich, dass bei einer Dicke von 7 bis 8 mm durch verschiedene Gläser von Schott in Jena durchschnittlich 60% von der Strahlung eines Argandbrenners durchgelassen werden, gleichgültig, ob die Gläser Thonerde, Bleioxyd, Zink-

1) D. Gernez, C. R. **73**. p. 711, **74**. p. 1190—1192 (1872).
2) M. Melloni, Ann. chim. et phys. (2) **53**. p. 5—73 (1833).
3) E. Esselbach, Pogg. Ann. **98**. p. 513—516 (1856).
4) S. Lamansky, Berl. Ber. 1871. p. 632—641; Pogg. Ann. **146**. p. 200—232 (1872).
5) S. P. Langley, Proc. Amer. Acad. **34** p. 55—75 (1885); Phil. Mag. (5) **21**. p. 394—409 (1886).
6) E. Becquerel, C. R. **8**. p. 216—223 (1839).
7) J. W. Draper, Phil. Mag. (3) **27**. p. 135—137 (1845).
8) G. G. Stokes, Phil. Trans. 1852. II. p. 463—562.
9) W. A. Miller, Phil. Trans. **152**, I. p. 861—887 (1863).
10) P. Petinelli, Nuovo Cim. (4) **2**. p. 156—158 (1895).
11) R. Zsigmondy, Wiedem. Ann. **49**. p. 535—538 (1893); siehe auch Polytech. J. **289** p. 237—239 (1893).

oxyd, Baryt oder Ueberschuss an Alkalien enthalten. Sobald aber das Glas etwas Eisen enthält, wächst die Absorption der Wärmestrahlen ganz enorm; Spuren von Eisenoxydyl reduciren die Durchlässigkeit auf 20%, 1% Eisenoxydul auf unter 1%, 2% auf Null.

Für die Gesammtabsorption im sichtbaren Spectrum liegen eine Unzahl mehr oder weniger brauchbarer Angaben vor: ich will sie hier nicht anführen, sondern auf Zusammenstellungen in einer Abhandlung von G. Krüss[1] und in einem Buche der Gebrüder Krüss[2] und in einer Abhandlung von H. A. Krüss[3]) verweisen, wo man sehr vollständige Angaben findet.

270. Der erste, welcher wenigstens durch farbige Gläser das Licht zu sondern versucht, ist Bernard.[4]) Er findet für Crownglas den Absorptionscoefficienten a, berechnet nach der Gleichung $i = i_0 a^d$, für d = 1 cm:

für rothes Licht: 0.9088, für grünes: 0.9602.

Sehr ausführlich hat Vierordt[5]) Flintglas untersucht, wobei er das Spectrum zwischen A und H in 29 Regionen zerlegt. Ich führe seine Zahlen aber nicht an, da Krüss[6]) zeigt, dass Vierordts Zahlen unmöglich sind. Dann hat Christie[7]) folgende Absorptionscoefficienten gefunden:

	Roth	Grün	Blau
Flintglas . .	0.945	0.933	0.717
Crownglas . .	0.915	0.912	0.859

Man ersieht daraus, dass die Absorption zunimmt mit abnehmender Wellenlänge, stärker bei Flintglas.

H. C. Vogel[8]) hat mit Müller die Durchlässigkeit für drei Glassorten bestimmt. Mit den Zahlen, welche durch Messung mittelst eines modificirten Glanschen Photometers gewonnen wurden, ist nicht viel anzufangen, da der Lichtverlust durch Reflexion und Absorption zusammen angegeben wird, die Berechnungsexponenten aber nicht mitgetheilt sind; dagegen gesagt wird, dass die Politur nicht sehr gut war. Man kann daher die Absorptionscoefficienten für 1 cm nicht berechnen. Die Zahlen für die durchgelassenen Lichtmengen sind, wenn das einfallende Licht = 1 ist:

1) G. Krüss, Abhandl. d. Naturw. Ver. in Hamburg 11. p. 1 (1889), siehe auch Centrztg f. Opt. u. Mech. **11**. p. 50—54, 61—63, 75—78 (1890).

2) G. und H. Krüss, Colorimetrie und quantitative Spectralanalyse in ihrer Anwendung in der Chemie. Leipzig bei L. Voss. 1891. 291 pp.

3) H. A. Krüss, Die Durchlässigkeit einer Anzahl Jenaer optischer Gläser für ultraviolette Strahlen. Inaug. Diss. Jena 1903. Berlin bei Springer.

4) F. Bernard, Ann. chim. et phys. (3) **35**. p. 385—438 (1852).

5) K. Vierordt, Die quantitative Spectralanalyse in ihrer Anwendung . . . Tübingen 1876 bei H. Laupp. 125 pp.

6) G. Krüss, Abhandl. d. Naturw. Ver. in Hamburg **11**. p. 1 (1889); siehe auch Centrztg. f. Opt. u. Mech. **11**. p. 50—54, 61—63, 75—78 (1890).

7) W. H. M. Christie, Proc. Roy. Soc. **26**. p. 8—10 (1877).

8) H. C. Vogel, Berl. Ber. 1877. p. 104—142.

λ	Crownglas 70 mm dick Spec. Gew. 2.32	Leichtes Flint 68 mm dick Spec. Gew. 3.22	Schweres Flint 30 mm dick Spec. Gew. 4.35
680	0.630	0.740	0.800
640	0.625	0.765	0.780
600	0.620	0.760	0.748
560	0.612	0.725	0.720
520	0.610	0.680	0.725
500		-	0.725
480	0.595	0.670	0.700
460			0.625
440	0.585	0.663	0.480

Das schwere Flintglas ist danach ganz hervorragend undurchlässig gewesen; es zeigt ausserdem einen Absorptionsstreif bei etwa 560 $\mu\mu$. Ferner hat G. Krüss[1]) die Absorptionscoefficienten für schweres Flintglas mittelst des Vierordtschen Photometers gemessen. Er findet sie für 1 cm Dicke:

λ		a	Durchlässigkeit	λ		a	Durchlässigkeit
656	623	0.969	0.730	502	486	0.901	0.358
623	589	0.969	0.730	486	475	0.886	0.298
589	569	0.965	0.700	475	464	0.871	0.251
569	548	0.959	0.658	464	453	0.866	0.237
548	527	0.954	0.625	453	442	0.863	0.229
527	517	0.949	0.593	442	431	0.860	0.221
517	502	0.915	0.411				

Es sind hier in der dritten Spalte die Durchlässigkeiten, bezogen auf 10 cm Dicke zugefügt, um einen Vergleich mit dem Glase von Vogel zu haben, welches nur 3 cm dick ist. Einen Absorptionsstreif zeigt dies Glas nicht, wohl aber sehr viel stärkere Zunahme der Absorption zwischen 520 und 470.

Nichols und Snow[2]) messen die Durchlässigkeit durch eine verkittete Linse von 2 cm, ohne die Zahlen vom Reflexionsverlust zu befreien und ohne Definition des Glases. Ich führe daher die Zahlen nicht an.

Für ein Crownglas von 3.4 mm Dicke misst Ewan[3]) die Transmissionscoefficienten t, d. h. 1 minus der absorbirten Menge:

14 - 698	698 - 673	676 - 662	653 - 623	596 - 574	552 - 539	519 - 507	483 - 473	454 - 447	434 - 426	418 - 411
1.0040	1.0006	0.9999	0.9993	0.9989	1.0009	0.9991	0.9959	0.9900	0.9896	0.9876

Dann ist noch eine Messungsreihe von Vogel[4]) zu nennen, in welcher Gläser von Schott und Gen. in Jena, die ihrer chemischen Zusammensetzung nach wohl bekannt sind, untersucht werden.

1) G. Krüss, Abhandl. d. Naturw. Ver. in Hamburg **11.** p. 1 (1889); siehe auch Centrztz. f. Opt. u. Mech. **11.** p. 50 54, 61 63, 75- 78 (1890). -- Colorimetrie und quantitative Spectralanalyse in ihrer Anwendung in der Chemie. Leipzig bei L. Voss 1891, 291 pp.

2) E. L. Nichols and B. W. Snow, Phil. Mag. (5) **33.** p 379 --382 (1892).

3) Th. Ewan, Proc. Roy. Soc. **57.** p. 117 161 (1894).

4) H. C. Vogel, Berl. Ber. 1896. p. 1219--1231.

Vogel giebt den Bruchtheil des Lichtes, der aus einer Schicht von 100 mm Dicke austritt, wenn die Lichtmenge 1 eintritt, wobei also der Reflexionsverlust berücksichtigt ist. Ich füge in der zweiten Spalte die Absorptionscoefficienten für 1 cm Dicke bei

λ	Flint O. 340		Flint O. 102		Flint O. 93		Crown O. 203		Crown O. 598	
677	0.939	0.9937	0.791	0.9772	0.913	0.9912	0.903	0.9898	0.860	0.9850
580	0.878	0.9871	0.829	0.9811	0.903	0.9898	0.872	0.9861	0.818	0.9801
535	0.907	0.9903	0.808	0.9789	0.879	0.9872	0.898	0.9893	0.792	0.9770
503	0.880	0.9873	0.782	0.9757	0.871	0.9863	0.872	0.9861	0.776	0.9750
477	0.880	0.9873	0.700	0.9650	0.899	0.9891	0.860	0.9850	0.771	0.9743
455	0.834	0.9820	0.663	0.9597	0.807	0.9788	0.822	0.9806	0.770	0.9742
436	0.680	0.9622	0.566	0.9117	0.711	0.9669	0.806	0.9787	0.797	0.9776

Das Flintglas O 340 hat zwei Absorptionsstreifen, einen breiten unscharfen bei 437, einen schärferen bei 418.6: den zweiten besitzt auch Crown O 203.

Endlich hat Königsberger[1] für einige Schottsche Gläser die Extinctionscoefficienten α nach der Gleichung $J_i = J_0 e^{-\alpha d}$ bestimmt, wo i_0 die Intensität des eintretenden, i die des durchgegangenen Lichtes, d die Dicke bedeutet.

λ	Flint S. 227	Flint S. 217	Flint O. 1606
680	0.0001	0.0000	0.0000
590	0.0030		
500	0.0445		—
460	0.0820	0.0013	0.06

Königsberger untersucht den Einfluss der Temperatur auf die Absorption; diese nimmt zu, desto mehr, je grösser die Absorption ist.

271. Die erste Kenntniss über das quantitative Verhalten der Gläser im Ultraroth verdanken wir Rubens.[2] Er giebt für zahlreiche Gläser von Schott und Genossen die Absorptionsconstanten k nach der Gleichung $J_i = J e^{-kd}$ wo d in cm gemessen ist:

Wellenlänge in μ		0.7	0.95	1.1	1.4	1.7	2.0	2.3	2.5	2.7	2.9	3.1
Flintglas	S. 163	0.00		0.02		0.01		0.01		0.06	0.25	0.51
„	O. 500	0.00		0.00		0.00		0.00	0.01	0.08	0.30	0.63
„	O. 469	0.00		0.02		0.01	0.02	0.02	0.03	0.11	0.11	0.69
„	O. 451	0.00	—	0.01		0.02	0.05	0.08	0.18	0.25	0.62	1.09
Crownglas	O. 1113	0.02	-	0.03		0.05	0.07	0.11	0.17	0.31	0.75	1.31
„	O. 1151	0.02		0.01	0.01	0.02	0.06	0.11	0.23	0.29	0.79	1.15
„	S. 204	0.00	0.01	0.06	0.10	0.16	0.21	0.37	0.85	1.25	1.73	-
„	O. 1092	0.01	0.04	0.05	0.01	0.01	0.09	0.20	0.34	0.51	0.73	1.24
„	S. 179		0.02	0.05	0.10	0.18	0.40	0.71	0.14	1.09		—

1) J. Königsberger, Drudes Ann. **4.** p. 796—810 (1901).
2) H. Rubens, Wiedem. Ann. **45.** p. 238—261 (1892).

Man sieht daraus, dass im Allgemeinen die Flintgläser im Ultraroth, namentlich dem ersten Theile desselben, durchsichtiger sind, als die Crowngläser.

Es findet sich noch eine unvollkommene Angabe von Nichols[1]) über die Absorption eines französischen Glases; Bouman[2]) untersucht Emission und Absorption einer Glasplatte: er findet, dass mit steigender Temperatur die Absorption etwas abnimmt, von 375° an wieder wächst.

Endlich sagt Rosenthal[3]), eine Glasplatte von 0.2 mm Dicke absorbire zwischen 3.5 und 20 μ Alles.

Das sind unsere gesammten dürftigen Kenntnisse[4]) für das Ultraroth.

272. Für das Ultraviolett dagegen liegen weit mehr Beobachtungen vor, von welchen ich zuerst die qualitativen erwähnen will. de Chardonnet[5]) photographirt das Sonnenspectrum durch Glasplatten von 6 mm Dicke und giebt die Wellenlängen λ_1 und λ_2 an, bei denen stärkere Absorption beginnt und vollständig wird.

	λ_1	λ_2
Extra schweres Flint (Feil Nr. 1505)	355	350
Schweres Flint (Feil Nr. 1181)	340	330
Leichtes Flint (Feil Nr. 1172)	325	315
Leichtes Flint (Chance)	320	310
Leichtes Crown (Feil Nr. 1478 u. Nr. 1502)	315	305
Leichtes Crown	310	300

Das Sonnenspectrum ist wohl nicht sehr geeignet für solche Bestimmungen, da es selbst in derselben Gegend beginnt sehr schwach zu werden.

Dann hat Schjerning[6]) für 9 Gläser von Feil in Paris ähnliche Untersuchungen ausgeführt, indem er mit einem Rowlandschen Concavgitter das Sonnenspectrum durch sie photographirt. Leider ist das betreffende Gitter für die in Betracht kommenden Wellenlängen unbrauchbar[7]), so dass ich die Zahlen nicht anführe.

Eder und Valenta[8]) photographiren von Funken einer Pb-Cd-Zn-Legirung durch Glasplatten von 1 resp. 10 mm Dicke. Ausser vortrefflichen Photographien geben sie eine Tabelle, in der λ_1 und λ_2 die vorige Bedeutung haben:

1) E. F. Nichols, Physic. Rev. **1.** p. 1–18 (1893).
2) Z. P. Bouman, Versl. van de gew. vergad. . Acad. Amsterdam. **5.** p. 138–142 (1897).
3) H. Rosenthal, Wiedem. Ann. **68.** p. 783–800 (1899).
4) Der Curiosität halber sei erwähnt, dass Engelmann die eigenthümliche Eigenschaft des Bacterium photometricum, sich in bestimmten Theilen eines Spectrums anzuhäufen, benutzt hat, um die Durchlässigkeit des Glases und anderer Substanzen zwischen 0.8 und 0.9 μ zu zeigen. Arch. f. ges. Physiol. **30.** p. 125–128 (1883).
5) E. de Chardonnet, C. R. **94.** p. 1468–1470 (1882).
6) W. Schjerning, Inaug.-Diss. Berlin 1885.
7) Siehe H. Kayser und C. Runge, Abhandl. d. Berl. Akad. 1888.
8) J. M. Eder und E. Valenta, Denkschr. Wiener Ak. **61.** p. 285–295 (1894); Beiträge zur Photochemie und Spectralanalyse, 1. Abth. p. 98–108.

Glasnummer und Bezeichnung		1 mm		10 mm	
		λ_1	λ_2	λ_1	λ_2
154	Gewöhnliches Silicat-Leicht-Flint	301	300	330	323
103	Gewöhnliches Silicat-Flint	311	301	340	328
522	Baryt-Leicht-Flint	303	298	324	318
199	Gewöhnliches Silicat-Crown	300	295	325	320
608	Crown mit hoher Dispersion	290	285	320	311
225	Leicht-Phosphat-Crown	275	249	311	307
545	Gewöhnliches Zink-Silicat-Crown	285	277	321	315
245	Baryt-Silicat-Crown	285	276	322	316
560	Englisches Hard-Crown	296	279	325	320

Nach dieser Tabelle sind die Flintgläser, die im Ultraroth den Crowngläsern überlegen sind, für kurze Wellenlängen schlechter. Je dicker das Glas ist, um so grösser wird natürlich der Unterschied. Namentlich ausgezeichnet ist das Leicht-Phosphat-Crown 225.

Nächst der Angabe von E. Nichols[1], dass Glas Alles unter 325 absorbire, ist eine Untersuchung von H. C. Vogel[2] zu erwähnen. Er belichtet photographisches Papier im Spectrum offen und unter dem Glase, wobei die offene Strahlung durch ein Nicol so geschwächt wird, dass gleiche Schwärzung eintritt. Es finden sich für Gläser von 100 mm und 10 mm Dicke unter Berücksichtigung der Reflexion folgende Durchlässigkeiten:

λ	100 mm Flint O. 340	Flint O. 102	Crown O. 203	10 mm O. 340	O. 102	O. 203
431	0.569	0.502	0.667	0.915	0.933	0.960
419	0.111	0.463	0.611	0.915	0.926	0.952
400	0.614	0.167	0.695	0.952	0.836	0.961
390	0.456	0.025	0.583	0.924	0.692	0.947
375	0.388		0.583	0.910		0.917

Vogel berechnet in seiner Abhandlung eine Tabelle für die durch verschiedene Glasdicken von 4 bis 40 cm durchgehende sichtbare und ultraviolette Lichtmenge. Er verfolgt damit den Zweck, festzustellen, bis zu welchem Durchmesser man bei den grossen Fernrohrobjectiven mit Vortheil gehen kann. Da die Dicke des Objectivs etwa ⅙ bis ⅐ des Durchmessers beträgt, kommt man für die ultravioletten Strahlen zu einer Grenze des Durchmessers, oberhalb deren der Lichtgewinn durch Vergrösserung der Oeffnung compensirt wird durch Absorption in der dickeren Schicht. Es scheint, als ob etwa 1 m Durchmesser eine solche Grenze darstelle.

Aus neuerer Zeit liegen noch zwei genauere quantitative Untersuchungen vor: Pflüger[3]) misst mit der Thermosäule, benutzt als Lichtquelle für den sichtbaren Theil einen Nernstbrenner, für das Ultraviolett die Bogenlampe,

1) E. Nichols, Physic. Rev. **2**. p. 302–305 (1895).
2) H. C. Vogel, Berl. Ber. 1896. p. 1219–1231.
3) A. Pflüger, Drudes Ann. **11**. p. 561—569 (1903).

reilich nur für die zwei Stellen, wo die Cyanbanden genügende Energie geben. Pflüger theilt die Absorption durch 1 cm mit; zum besseren Vergleich mit em Vorigen und Folgenden will ich lieber in der Tabelle die Durchlässigeit anführen.

Nr.	Typus	Bezeichnung	λ 640	500	442	415	388	357
2831	O. 144	Borosilicatcrown	0.995	0.993		0.988	0.975	0.953
3309	O. 60	Kalksilicatcrown	0.997	0.995	0.986	0.982	0.975	0.966
3192	O. 1209	Schwerstes Barytcrown	0.984	0.975	0.966	0.948	0.902	0.650
3083	O. 2001	Fernrohrflint	0.993	0.993	0.964	0.880	0.700	0.510
2717	O. 602	Barytleichtflint		0.984	–	0.973	0.940	0.910
3131	O. 578	Barytleichtflint	0.995	0.991	0.979	0.975	0.914	0.820
3231	O. 103	Gewöhnliches Silicatflint	1.000	1.000	–	0.959	0.904	0.720
3096	O. 102	Schweres Silicatflint	0.995	0.991	–	0.931	0.720	0.590

H. A. Krüss[1]) hat 10 Gläser von Schott und Gen. untersucht mit Benutzung eines besonderen Fluorescenzphotometers (siehe dieser Band § 32) und von Metallfunken. Er giebt die Durchlässigkeit für Dicken von 100 mm, 0 mm, 1 mm; ich will nur die mittlere Tabelle für 10 mm anführen.

Nr.	Typus	Bezeichnung	λ 425	415	406	396	384	361	347	330	309
3091	O. 144	Borosilicatcrown	0.993	0.982		0.986	0.972	0.950	0.88	0.65	0.08
2900	O. 2388	Fernrohrcrown	0.970	0.968	0.964	0.980	0.955	0.912	0.85	0.53	0.0
990	O. 60	Kalksilicatcrown	0.982			0.984	0.975	0.919	0.91	0.77	0.03
046	O. 1209	Schwerst. Barytcrown	0.965			0.944	0.894	0.65	0.28	0.07	0.0
1800	O. 722	Barytleichtflint	0.961	0.965	0.974	0.971	0.918	0.849	0.66	0.32	0.01
2572	O. 846	„	0.978	0.973		0.987	0.968	0.952	0.88	0.66	0.02
111	O. 1266	„	0.963			0.931	0.865	0.68	0.46	0.06	0.
013	O. 718	Barytflint	0.952	–		0.917	0.84	0.61	0.41	0.03	0.
563	O. 919	Gewöhnl. Silicatflint	0.961			0.944	0.86	0.66	0.30	0.05	0.
625	O. 192	Schweres Silicatflint	0.905			0.76	0.58	0.16	0.01	0	—

Von den Gläsern zeigen Nr. 3091, 2900, 1800 und 2572 einen schwachen Absorptionsstreif zwischen 425 und 406 $\mu\mu$.

273. Ueber die Absorption durch gefärbte Gläser mögen wenige Worte genügen, da die Verhältnisse zu sehr von der chemischen Zusammensetzung der Gläser, von der bei ihrer Herstellung angewandten Temperatur und anderen Umständen abhängen, nicht aber nur von der Menge des färbenden Bestandtheils, wie vielfach angenommen wird.

Es kommen im Wesentlichen nur zwei Abhandlungen in Betracht.

Eder und Valenta[2]) photographiren das Funkenspectrum von Legirungen durch Platten der Gläser und zeichnen die Absorptionscurven. Sie besprechen: Gold-Rubinglas, Kupferoxydulglas, Kupferoxydglas, Chromoxydglas, Chromatglas, Kupferchromatglas, Kobaltglas, Nickel-Bleiglas, Manganglas, Uranglas, Silberglas, Eisenoxydulglas, Eisenoxydglas, Kohleglas, Selenglas.

1) A. H. Krüss, Inaug.-Diss. Jena 1903; Zs. f. Instrkde. **23**. p. 197—207, 229—239 (1903).
2) J. M. Eder und E. Valenta, Denkschr. Wien. Ak. **61**. p. 285—295 (1894).

Die zweite Untersuchung ist von Zsigmondi[1] ausgeführt: er verschmilzt verschiedene Glassorten mit den Oxyden von Cr, Cu, Co, Ni, Mn, Fe, Ur, und bestimmt photometrisch die Absorption für verschiedene Wellenlängen. Die Resultate sind in Tafeln niedergelegt. Da diese Gläser von Schott und Genossen in Jena immer wenigstens annähernd ebenso hergestellt werden können, sind diese Veröffentlichungen practisch von Wichtigkeit.

Ueber die optisch zur Abschwächung des Lichtes viel gebrauchten Rauchgläser finden sich zerstreut eine ganze Menge Notizen, die meist besagen, dass die Gläser nicht von allen Wellenlängen gleich viel absorbiren, sondern im Allgemeinen die kurzen Wellen stärker, dass aber grosse Unterschiede zwischen den Gläsern vorkommen, daher jedes besonders untersucht werden muss. Ich will hier nur auf Messungen von Vierordt[2] und von Krüss[3] hinweisen.

274. Von nicht minderer Wichtigkeit als das Glas ist für die kürzeren Wellen der **Quarz.** Die erste Andeutung dafür, dass er im Ultraviolett viel durchsichtiger sei, findet sich bei Untersuchungen von Briot und Becquerel[4], welche bemerken, dass die Phosphorescenz erregende Wirkung des Kupferfunkens durch Quarz weit besser hindurchgehe, als durch Glas: 11 mm Quarz schwächten weniger, als 3,5 mm Glas. Freilich verstanden die Autoren den Grund nicht, so wenig, wie bei gleichen Versuchen Matteucci[5], und bald darauf macht Becquerel[6] die irreführende Bemerkung, für die Photographie des Sonnenspectrums sei Flintglas ebenso gut wie Quarz.

Erst Stokes[7] erkannte die Durchlässigkeit des Quarzes für kurze Wellenlängen; er meint fälschlich, das Ende des Sonnenspectrums werde nur durch die Linsen und Prismen aus Glas bedingt. Stokes[8] ist auch der erste, der die wichtige Consequenz daraus zieht und sich einen Quarzapparat bauen lässt, mit welchem er einige Jahre später[9] die weite Erstreckung der Funkenspectra ins Ultraviolett entdeckt; er erreicht hier die Aluminiumlinien 32 (= 186 $\mu\mu$), findet aber, dass für diese Wellenlängen auch der Quarz anfange, undurchsichtig zu werden. — Schon vorher hatte Crookes[10] einen Quarzapparat gebaut, auch Miller[11] folgt bald nach.

1) R. Zsigmondy, Drudes Ann. **4**. p. 60—71 (1901); Zs. f. Instrkde. **21**. p. 97—101 (1901).

2) K. Vierordt, Die Anwendung des Spectralapparates zu Photometrie der Absorptionsspectren. Tübingen 1873. p. 11.

3) G. und H. Krüss, Colorimetrie und quantitative Spectralanalyse. Hamburg 1891. p. 257.

4) J. B. Briot et E. Becquerel, C. R. **8**. p. 223—229 (1839).

5) Ch. Matteucci, Bibl. univ. de Genève **40**. p. 159—172 (1842).

6) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **9**. p. 257—322 (1843).

7) G. G. Stokes, Phil. Trans. 1852, II. p. 463—562.

8) G. G. Stokes, Phil. Trans. 1853, III. p. 385—396.

9) G. G. Stokes, Phil. Trans. **152**, II. p. 599—619 (1862).

10) W. Crookes, Photogr. soc. J. **2**. p. 292—295 (1856)*; Pogg. Ann. **97**. p. 616—622 (1856).

11) W. A. Miller, Phil. Trans. **152**. I. p. 861—887 (1863).

Nachdem noch Hankel[1]) gefunden, dass die photographisch wirksamen Strahlen des Sonnenlichtes durch Quarz gar nicht geschwächt werden, vergeht ine lange Pause, bevor Soret sich genauer mit dem Quarz beschäftigt. Soret[2]) indet, dass, wenn er in seinem Apparat, der eine Linse und ein Prisma aus Quarz enthält, noch eine Quarzschicht von 30 mm einschaltet, Al 32 (= 186) chon unsichtbar wird, Al 31 (= 193) schon sehr geschwächt ist. Bei 60 mm Quarz ist schon 199 $\mu\mu$ mühsam zu sehen, bei 100 mm ist 202 $\mu\mu$ kaum sichtbar, bei 130 mm Quarz nicht mehr. Die Absorption des Quarzes beginne bei Zn 27 (= 210 $\mu\mu$).

Weitere Angaben liefert Schumann[3]); es gelingt ihm, mit einem Apparat, der nur Fluorit enthält, zahlreiche Linien der Metallfunkenspectra bis zu $\lambda = 182 \mu\mu$ zu photographiren. Schichten von 2—3 cm Quarz schwächten diese Linien sehr erheblich, während einige mm nur geringen Schaden machen. Später arbeitet Schumann[4]) mit einem Quarzapparat, der schon 21 mm Quarz enthält. Bei Zufügufig von 3 mm Quarz wird 186 sichtbar geschwächt, bei 20 mm Quarz erscheinen die Linien von 199—186 $\mu\mu$ selbst bei 60 facher Expositionszeit nicht mehr.

Quantitative Bestimmungen hat nur Pflüger[5]) ausgeführt; er findet, dass eine Platte von 1 cm Dicke folgende Lichtmengen in Procenten absorbirt:

bei 222 $\mu\mu$: 5.8%, bei 214: 8%, bei 203: 16.1%, bei 186: 32.8%.

Doch zeigen sich erhebliche Unterschiede zwischen verschiedenen Quarzstücken, bei einigen ist auch starker Dichroismus vorhanden, sie absorbiren im Allgemeinen mehr, wenn das Licht parallel der Axe durchgeht, als wenn senkrecht dazu. Eine Quarzplatte absorbirte 88% bei 186 $\mu\mu$. Geschmolzener Quarz erwies sich als sehr viel undurchlässiger: eine Platte von 2.81 mm liess bei 210 $\mu\mu$ 56% durch, unterhalb 200 $\mu\mu$ nichts. Dem widerspricht eine Angabe von Shenstone[6]), dass geschmolzener Quarz ebenso gut sei, wie natürlicher.

275. Im Ultraroth hat zuerst Rubens[7]) die Absorption gemessen. Er giebt als Absorptionsconstanten k nach der Gleichung $i = i_0 e^{-kd}$ für d = 1 cm.

λ	1.7 μ	2.3 μ	2.7 μ	2.9 μ	3.1 μ
k	0.00	0.02	0.08	0.13	0.21.

Dann führt Merritt[8]) die Beobachtungen bis zu längeren Wellen durch und zwar für den ordinären und extraordinären Strahl. Er findet für k:

1) W. Hankel, Abh. sächs. Akad. **6**. p. 53—90 (1861).
2) J. L. Soret, Arch. sc. phys. nat. (2) **61**. p. 322—359 (1878); J. de phys. **8**. p. 145—58 (1889).
3) V. Schumann, Photogr. Rundschau 1892, Heft 11.
4) V. Schumann, Wien. Ber. **102**, IIa. p. 415—475 (1893).
5) A. Pflüger, Physik. Zs. **5**. p. 215—216 (1904).
6) W. A. Shenstone, Nat. **64**. p. 65—67 (1901).
7) H. Rubens, Wiedem. Ann. **45**. p. 238—261 (1892).
8) E. Merritt, Wiedem. Ann. **55**. p. 49—64 (1895).

ordinärer Strahl:

λ	2.72	2.83	2.95	3.07	3.17	3.38	3.67	3.82	3.96	4.12	4.50 μ
k	0.20	0.17	0.57	0.31	0.20	0.15	1.26	1.61	2.01	3.11	7.30

extraordinärer Strahl:

λ	2.74	2.89	3.00	3.08	3.26	3.43	3.52	3.59	3.64	3.74	3.91	4.19	4.36 μ
k	0.0	0.11	0.33	0.26	0.11	0.51	0.76	1.88	1.83	1.62	2.22	3.35	8.0

Danach ist für den ordinären Strahl ein Absorptionsstreif bei 2.9 μ [1]) vorhanden, der für den extraordinären Strahl viel weniger ausgeprägt ist. Bei 4.75 μ ging nichts mehr durch die Platten von 3 und 4 mm Dicke.

E. F. Nichols[2]) beobachtet mit dem Radiometer als Messinstrument, dass für $\lambda > 7\,\mu$ die Durchlässigkeit des Quarzes 0 wird und metallische Reflexion eintritt. Genauer untersuchen Rubens und Nichols[3]) dieses Verhalten; sie finden metallische Reflexion, also Absorptionsstreifen, bei 8.50, 9.02, 20.75 μ; letzterer reicht bis 24.4 μ.

Für noch längere Wellen wird Quarz wieder durchlässig: Rubens und Aschkinass[4]) zeigen, dass durch zwei Quarzplatten von 0.5 resp. 5.25 mm Dicke von den Reststrahlen des Steinsalzes ($\lambda = 51\,\mu$) noch 61 resp. 8% durchgelassen werden, von den Reststrahlen des Sylvin (λ: 61 μ) noch 77 resp. 18%. Dieselben[5]) finden weiter, dass für diese langen Wellen der Brechungsexponent sehr gross ist, so dass durch Brechung in einem spitzwinkligen Prisma Strahlen abgesondert werden können, die ihr Energiemaximum bei 56 μ haben.

Rosenthal[6]) findet die Absorptionsstreifen bei 8.49 und 9.03 μ. Ein 0.1 mm dickes Plättchen liess $\lambda > 10\,\mu$ wieder etwas hindurch, von 16 μ etwa 35%; dann nahm die Durchlässigkeit bis 20 μ wieder auf 0 ab. Eine 1 mm dicke Platte absorbirt zwischen 3.5 μ und 20 μ Alles.

Eine Abhandlung von Bouman[7]) will ich nur erwähnen.

Martens[8]) berechnet, dass Quarz im Ultraviolett zwei Absorptionsstreifen mit metallischer Reflexion haben müsse bei 1014 Å und 1022 Å, von welchen der erste wahrscheinlich dem ordinären, der zweite dem extraordinären Strahl angehöre.

276. Wohl das werthvollste, jedenfalls das kostspieligste Material für optische Zwecke ist der **Flussspath** oder Fluorit ($CaFl_2$). Flussspath ist

1) J. Königsberger findet die Wellenlänge zu etwa 3 μ; ausserordentlich stark ist der Streif im Amethyst, wo er bei 3.1 μ liegt; vielleicht gehört er daher nicht zum reinen Quarz.

2) E. F. Nichols, Berl. Ber. 1896. p. 1183—1196; Physic. Rev. **4**. p. 297—313 (1896); Wiedem. Ann. **60**. p. 401—417 (1897).

3) H. Rubens und E. F. Nichols, Wiedem. Ann. **60**. p. 418—462 (1897).

4) H. Rubens und E. Aschkinass, Wiedem. Ann. **65**. p. 241—256 (1898).

5) H. Rubens und E. Aschkinass, Wiedem. Ann. **67**. p. 459—466 (1899).

6) H. Rosenthal, Wiedem. Ann. **68**. p. 783—800 (1899).

7) J. P. Bouman, Versl. van de gew. vergad... Acad. Amsterdam **5**. p. 138—142 (1897).

8) F. F. Martens, Drudes Ann. **6**. p. 603—640 (1901).

var ein sehr häufig vorkommendes Material, allein nur ein einziges Mal[1]) ist n Anfang des vorigen Jahrhunderts ein Fund von ganz klarem und optisch ausgezeichnetem Fluorit gemacht worden, dessen Reste sich fast ganz in en Händen der Firma Zeiss in Jena befinden.

Dass Fluorit für Wärmestrahlen viel durchlässiger als Glas sei, bemerkte chon Melloni: er wurde dann zuerst von Desains[2]) in diesem Sinne betzt. Magnus[3]) bemerkt, dass die von Steinsalz ausgehenden Wärmestrahlen on Fluorit fast vollkommen absorbirt würden, aber nicht umgekehrt. Für as sichtbare Spectrum ist guter Fluorit vollkommen durchlässig; Stokes[4]) uss unreines Material gehabt haben, wenn er Absorptionsstreifen, namentlich n Roth, findet.[5])

Für Ultraviolett hat wohl W. A. Miller[6]) zuerst auf die völlige Durchchtigkeit hingewiesen, Mascart[7]) zuerst davon Gebrauch gemacht; er sagt, luorit sei besser, als Quarz. Dass er im gewöhnlich photographirbaren Specum völlig durchlässig sei, also bis 186 $\mu\mu$, ist noch oft hervorgehoben, ich wähne nur noch Hartley und Huntington[8]), sowie E. Nichols.[9]) Dass aber für kürzere Wellen, bis etwa 100 μ hin, das einzige brauchbare Maerial bildet, wissen wir erst durch die Arbeiten von Schumann. Ob noch esentlich kürzere Wellenlängen durchgelassen werden, ist unbekannt; es cheint, als ob bei der von Schumann erreichten Grenze[10]) die Durchlässigeit anfange geringer zu werden. Martens[11]) berechnet aus der Helmholtzettelerschen Dispersionsformel, dass ein Absorptionsstreif bei 952 Å liege.

Pflüger[12]) hat neuerdings die Absorption durch Flussspath gemessen; ne Schicht von 1 cm absorbirt von dem eintretenden Lichte bei 186 $\mu\mu$ bereits 20%.

1) Siehe E. Abbe, Zs. Instrkde. **10.** p. 1—6 (1890).
2) P. Desains, C. R. **65.** p. 406—408 (1867).
3) G. Magnus, Berl. Ber. 1869. p. 482—483.
4) G. G. Stokes, Phil. Trans. 1852, II. p. 463—562.
5) Auch J. Königsberger giebt für einen röthlich-violetten Fluorit zwei Absorptionsreifen, im Rothgelb und im Grün, an. Habilitationsschrift. Freiburg 1900. Bei Teubner, eipzig 1900.
6) W. A. Miller, Phil. Trans. **152,** I. p. 861—887 (1863).
7) E. Mascart, C. R. **68.** p. 402—403 (1869).
8) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans. **170**, I. p. 257—274 (1879).
9) E. Nichols, Phys. Rev. **2.** p. 302—305 (1895).
10) Welche Wellenlänge Schumann erreicht hat, ist noch immer unbekannt. Schuann selbst schätzte sie auf etwa 1000 Å; Martens in der gleich zu erwähnenden Abhandng meint nach der ihm von Schumann angegebenen grössten Ablenkung 1250 Å anhmen zu sollen. Das ist nicht ganz richtig, wie Schumann mittheilte: die angegebene blenkung bezieht sich auf die Axe der Camera, also die Mitte der letzten Platte; die eine lbe Platte enthält also noch kürzere Wellenlängen. Neuerdings hat Lyman (Astrophys. **19.** p. 262—267 (1904) nach dem Schumannschen Verfahren mit Gitter die Wellenlänge 179 Å erreicht. Siehe auch V. Schumann, Smithson. Contrib. **29.** Nr. 1413 (1903).
11) F. F. Martens, Drudes Ann. **6.** p. 603—640 (1901).
12) A. Pflüger, Physik. Zs. **5.** p. 215—216 (1904).

Die erste moderne Angabe für das Ultraroth findet sich bei Rubens[1]) der sagt, bis zur untersuchten Wellenlänge (3.3 μ) sei Fluorit vollkommen durchsichtig. Gleichzeitig sagt W. H. Julius[2]), Fluorit sei bis 12 μ ganz diatherman, wobei freilich seine Wellenlängen falsch waren. Dann können Rubens und Snow[3]) bis zu $\lambda = 8\,\mu$ vordringen, erkennen aber nicht, dass hier Absorption beginnt. Das findet Paschen[4]); die Absorption wird merklich von etwa 7.6 μ an und beträgt in einer Platte von 1 mm Dicke bei 8.2 μ: 9%, bei 8.8 μ: 19%, bei 9.4 μ: 32%. Rubens und Trowbridge[5]) führen dann weitere Messungen aus: eine Platte von 1 cm lässt in Procenten hindurch: bei 8 μ: 81.1, bei 9 μ: 51.3, bei 10 μ: 16.1, bei 11 μ: 1.0, bei 12 μ: 0.

Ferner bestimmen Rubens und Nichols[6]) die Wellenlängen der Reststrahlen des Fluorit, d. h. des Absorptionsstreifens mit metallischer Reflexion; es findet sich: 24 μ. Eine genauere Untersuchung von Rubens[7]) zeigt dann, dass ausserdem noch ein stärkerer Absorptionsstreif bei 31.6 μ vorhanden ist. Endlich berechnet Martens[8]) aus der Dispersionsformel, dass bei 40 μ noch ein Absorptionsstreifen liegen müsse.

277. Der **Kalkspath** oder isländische Doppelspath ($CaCO_3$) ist für beide Enden des Spectrums schlechter, als die beiden vorgenannten Substanzen und wird daher kaum mehr gebraucht, höchstens noch, um mit Quarz achromatische Linsen zu bilden.

Soret[9]) giebt an, ein Stück von 6 cm Dicke lasse Cd 25 (= 222 $\mu\mu$) noch gut hindurch, Cd 26 (= 214 $\mu\mu$) kaum. Ebenso sagt Sarasin[10]), Cd 26 werde sehr geschwächt.

Pflüger[11]) findet, dass eine Platte von 1 cm Dicke von dem eintretenden Licht absorbire: bei 280 $\mu\mu$: 15%, bei 258: 26%, bei 240: 44%, bei 231: 69%, bei 214: 97%.

Für das Ultraroth hat zuerst Merritt[12]) Absorptionsconstanten bestimmt nach der Gleichung $i = i_0 e^{-kd}$, für d = 1 cm. Er findet für den ordinären Strahl:

1) H. Rubens, Wiedem. Ann. **45** p. 238—261 (1892).
2) W. H. Julius, Verh. Ak. v. Wet. Amsterdam **1**, 1 (1892).
3) H. Rubens und B. W. Snow, Wiedem. Ann. **46**. p. 529—541 (1892); Phil. Mag. (5) **35**. p. 35—45 (1893).
4) F. Paschen, Wiedem. Ann. **53**. p. 301—333 (1894).
5) H. Rubens und A. Trowbridge, Wiedem. Ann. **60**. p. 724—739 (1897).
6) H. Rubens und E. F. Nichols, Berl. Ber. 1896. p. 1393—1400; Wiedem. Ann. **60**. p. 418—462 (1897).
7) H. Rubens, Wiedem. Ann. **69**. p. 576—588 (1899).
8) F. F. Martens, Drudes Ann. **6**. p. 603—640 (1901).
9) J. L. Soret, Arch. sc. phys. et nat. (2) **61**. p. 322—359 (1878).
10) E. Sarasin, C. R. **95**. p. 680—682 (1882).
11) A. Pflüger, Physik. Zs. **5**. p. 215—216 (1904).
12) E. Merritt, Wiedem. Ann. **55**. p. 49—64 (1895).

λ	1.02	1.25	1.45	1.72	2.07	2.11	2.30	2.44	2.53	2.60	2.65	2.74	2.83	2.90	2.95	3.04	3.30	3.47
k	0.0	0.0	0.0	0.03	0.13	0.74	1.92	3.00	1.92	1.21	1.74	2.36	1.32	0.70	1.80	4.71	22.7	19.4

λ	3.62	3.80	3.98	4.35	4.52	4.66	4.83	4.96	5.25 μ
k	9.6	18.6	[illegible]	6.6	14.3	11.6	6.1	5.5	8.0

Für den extraordinären Strahl gelten die Zahlen:

λ	2.49	2.87	3.00	3.28	3.38	3.59	3.76	3.90	4.02	4.41	4.67	4.91	5.04	5.34	5.50 μ
k	0.11	0.08	0.43	1.32	0.89	1.79	2.01	1.17	0.89	1.07	2.40	1.25	2.13	4.41	12.8

Also sind Absorptionsstreifen für den ordinären Strahl bei: 2.44 μ, 2.74 μ, 4 μ, 4.0 μ, 4.6 μ; für den extraordinären bei: 3.28 μ, 3.75 μ, 4.66 μ. Der ordinäre Strahl wird viel mehr geschwächt als der extraordinäre.

Dann findet Aschkinass[1]), dass Kalkspath metallische Reflexion, Aborptionsstreifen, für 6.67 und 11.40 μ besitze; da Marmor genau dieselben Streifen zeigt, ausserdem noch einen bei 29.4 μ, so vermuthet Aschkinass, ass auch Kalkspath diesen Streifen zeigen müsse.

Martens[2]) berechnet aus der Dispersionsformel, dass die beiden ersten Streifen dem ordentlichen Strahl angehören müssen, der bei 6.67 μ jedenfalls icht dem ausserordentlichen. Im Ultraviolett soll der ordinäre Strahl Aborptionsmaxima etwa bei 0.1 und 0.16 μ, der extraordinäre bei 0.106 μ aben. Für Nicolsche Prismen machen Nichols und Snow[3]) einige Angaben, aus welchen aber nur zu ersehen ist, dass bei etwa 500 μμ die Absorpion anfängt stark zu wachsen.

278. Für das Ultraroth ist **Steinsalz** (NaCl) von hervorragender Wichigkeit geworden; Melloni[4]) hat zuerst seine hohe Durchlässigkeit für Wärmetrahlen bemerkt und fälschlich gemeint, es lasse alles durch. Dagegen sind le la Provostaye und Desains[5]) aufgetreten, und eine ganze Reihe von Forschern[6]) haben sich theils für, theils gegen die Mellonischen Angaben ausgesprochen. Magnus findet, Steinsalz sende Strahlen nur von ganz bestimmter Wellenlänge aus, und absorbire auch nur diese.

Die erste genauere Kenntniss verdanken wir wieder Rubens[7]), welcher findet, dass bei etwa 10 μ die Durchlässigkeit abzunehmen anfange. In der

1) E. Aschkinass, Drude's Ann. 1. p. 42—68 (1899).

2) F. F. Martens, Drude's Ann. **6.** p. 603—640 (1901).

3) E. L. Nichols and B. W. Snow, Phil. Mag. (5) **33.** p. 379—382 (1892).

4) M. Melloni, Ann. chim. et phys. (2) **55.** p. 337—397 (1833).

5) H. de la Provostaye et P. Q. Desains, C. R. **36.** p. 84—87, C. R. **37.** p. 669—671 1853).

6) M. Melloni, C. R. **36.** p. 709—713 (1853); J. Müller, Pogg. Ann. **105.** p. 337—359, 543—547 (1858); H. Knoblauch, Pogg. Ann. **120.** p. 177—286 (1863); G. Magnus, Pogg. Ann. **138.** p. 333—334 (1869); H. Buff, Pogg. Ann. **158.** p. 177—213 (1876); J. R. Harrison, Phil. Mag. (5) **3.** p. 424—428 (1877); C. Baur, Wiedem. Ann. **19.** p. 17—21 (1883); M. Abramczyk, Wiedem. Ann. **64.** p. 625—654 (1898).

7) H. Rubens, Verhandl. phys. Ges. **15.** p. 108—110 (1896).

schon mehrfach erwähnten Arbeit von Rubens und Nichols[1]) wird die Wellenlänge der Reststrahlen zu etwa 56 μ berechnet, ferner angegeben, dass von den Reststrahlen des Fluorit (24—32 μ), durch eine Steinsalzplatte von 1.92 mm Dicke 11 % durchgelassen werden, von 5.85 mm 2.1 %, von 14 mm nichts. Dann geben Rubens und Trowbridge[2]) die Durchlässigkeit für eine 1 cm dicke Schicht in %:

λ	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20.7	23.7 μ
	99.5	99.5	99.5	99.3	97.6	93.1	81.6	66.1	51.6	27.5	9.6	0.6	0

Nun gelingt es Rubens und Aschkinass[3]) experimentell die Wellenlänge der Reststrahlen zu 51.2 μ zu bestimmen.

Endlich berechnet Martens[4]) aus der Dispersionsformel, dass Steinsalz im Ultraviolett zwei Absorptionsstreifen bei 110 $\mu\mu$ und 156 $\mu\mu$ haben müsse, im Ultraroth noch einen bei 87 μ.

Für das Ultraviolett wird Steinsalz kaum benutzt. Miller[5]) bemerkt zuerst, es sei ziemlich gut durchlässig; dasselbe sagen Schönn[6]) und E. Nichols.[7]) Martens kann Brechungsexponenten bis 186 $\mu\mu$ bestimmen.

Pflüger[8]) findet, dass eine Platte von 1 cm von dem eintretenden Lichte absorbire: bei 280 $\mu\mu$: 4.5 %, bei 231: 14 %, bei 210: 23 %, bei 186: 30 %. Steinsalz ist danach eben so gut, wie Quarz, vielleicht noch etwas besser.

279. Dass **Sylvin** (KCl) ein ebenso gut für Ultraroth durchlässiges Material sei, bemerken fast gleichzeitig Magnus[9]) und Knoblauch[10]). Wegen der Seltenheit des Sylvins ist es aber wenig benutzt worden. Unsere Kenntnisse über die Absorptionsverhältnisse beruhen ausschliesslich auf den Untersuchungen von Rubens und seinen Mitarbeitern. Nachdem er[11]) gefunden, dass Sylvin erst bei etwas grösseren Wellenlängen zu absorbiren anfängt, als Steinsalz, und bis zu 24 μ immer durchsichtiger bleibt, bestimmt er mit Trowbridge[2]) die Durchlässigkeit durch 1 cm Dicke in %:

λ	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20.7	28.7 μ
	100.2	98.8	99.0	99.5	99.5	97.5	95.4	93.6	92.2	86.2	75,8	58.5	15.5

Endlich ermittelt er mit Aschkinass[3]) die Wellenlänge der Reststrahlen zu 61.1 μ. In früheren Abhandlungen hatte Rubens[12]) zwei Ab-

1) H. Rubens und E. F. Nichols, Berl. Ber. 1896. p. 1393—1400. Wiedem. Ann. **60**. p. 418—462 (1897).
2) H. Rubens und A. Trowbridge, Wiedem. Ann. **60**. p. 724—739 (1897).
3) H. Rubens und E. Aschkinass, Wiedem. Ann. **65**. p. 241—256 (1898).
4) F. F. Martens, Drude's Ann. **6**. p. 603—640 (1901).
5) W. A. Miller, Phil. Trans. **152**, I. p. 861—887 (1863).
6) L. Schönn, Wiedem. Ann. **9**. p. 483—492 (1880).
7) E. Nichols, Physic. Rev. **2**. p. 302—305 (1895).
8) A. Pflüger, Physik. Zs. **5**. p. 215—216 (1904).
9) G. Magnus, C. R. **66**. p. 1302 (1868); Pogg. Ann. **138**. p. 333—334 (1869).
10) H. Knoblauch, Pogg. Ann. **136**. p. 66—70 (1869).
11) H. Rubens, Verhandl. phys. Ges. **15**. p. 108—110 (1896).
12) H. Rubens, Wiedem. Ann. **53**. p. 266—286 (1894) u. Wiedem. Ann. **54**. p. 476—485 (1895).

orptionsstreifen bei 3.23 und 7.23 μ resp. bei 3.20 und 7.08 μ gefunden; in len späteren Abhandlungen werden sie nicht mehr erwähnt; vielleicht han-'elte es sich um Verunreinigungen des betreffenden Prismas. Martens[1]) indet noch Absorption bei 193 $\mu\mu$; er berechnet, dass Streifen metallischer Absorption bei 111 $\mu\mu$, 161 $\mu\mu$, 100 μ liegen müssen.

280. Für das Ultraroth sehr durchlässig ist noch geschmolzenes **Chlorsilber** (AgCl), das sogen. Hornsilber. Schultz-Sellack[2]) machte zuerst auf iese Eigenschaft aufmerksam; dann benutzten Rubens und Nichols[3]) solche Platten zum Verschluss des Radiometers. Sie finden, dass es bis 20 μ recht urchlässig sei; eine Platte von 2.5 mm absorbirt bei etwa 23 μ: 60%, bei 4 μ: 63%, bei 25 μ: 67%. — Von den Reststrahlen des Fluorit (24—31 μ) ässt eine Platte von 0.25 mm: 77% durch, eine Platte von 0.45 mm: 52.8%, on 1.7 mm: 13.7%. Rubens und Trowbridge bestimmen dann noch die Durchlässigkeit einer 3.08 mm dicken Schicht zwichen 8 μ und 20 μ; die Zahlen, ie nicht von dem Verlust durch Reflexion befreit sind, zeigen langsam von 0% bis 67% wachsende Durchlässigkeit, um dann plötzlich zu fallen. Von en Reststrahlen des Steinsalzes und des Sylvins (51 μ und 61 μ) lässt dagegen ine Platte von 3 mm nichts hindurch[4]).

Jodsilber soll nach Schultz-Sellack[5]) von 430 $\mu\mu$ an alles absorbiren.

Ueber Bromsilber (AgBr), das Material unserer Trockenplatten, liegen ür das Ultraviolett einige Angaben von Schumann[6]) vor: es absorbirt alle Strahlen von D an bis zu den kürzesten Wellenlängen. Lange Wellen gehen ach Schultz-Sellack gut hindurch.

Ueber das Verhalten der für die Photographie nicht minder wichtigen Gelatine siehe Bd I, p. 620.

281. Glimmer wird wegen seiner Spaltbarkeit und der Leichtigkeit, nit der man deshalb ausserordentlich dünne ebene Platten, z. B. zum Einchliessen von Flüssigksitsschichten, herstellen kann, oft gebraucht. Im Ultraoth finden Rubens und Nichols[3]) vier Stellen mit metallischer Reflexion, .32, 9.38, 18.40, 21.25 μ. Die beiden ersten und die vierte liegen sehr nahe em Absorptionsstreifen des Quarz, die Autoren meinen daher, dass sie von Kieselsäure herrühren.

Von den Reststrahlen des Fluorit gehen durch Glimmer von 0.015 mm .9%, durch 0.032 mm: 1.3%, durch 0.1 mm 0.4%. Für längere Wellen scheint r wieder durchlässiger zu werden, denn von den Reststrahlen des Steinsalzes nd des Sylvins[4]) gehen durch 0.02 mm 53 resp. 55%.

1) F. F. Martens, Drude's Ann. **9**. p. 603—640 (1901).
2) C. Schultz-Sellack, Pogg. Ann. **139**. p. 182—187 (1870).
3) H. Rubens und E. F. Nichols, Berl. Ber. 1896. p. 1393—1400, Wiedem. Ann. **60**. . 418—462 (1897).
4) H. Rubens und E. Aschkinass, Wiedem. Ann. **65**. p. 241—256 (1898).
5) C. Schultz-Sellack, Astron. Nachr. **84**. p. 90 (1874).
6) V. Schumann, Wien. Ber. **102**, IIa. p. 415—475, 625—694 (1894); siehe auch Eder's ahrb. f. Photogr. **7**. p. 160—165 (1893).

Dann hat Rosenthal[1]) die Absorption und Emission von Glimmer untersucht; in Absorption findet er den Streif bei 8.3 μ nicht, wohl aber liegen Emissionsmaxima bei 8.3 und 9.4 μ. Ein Durchlässigkeitsmaximum liegt bei 14 μ. Für 3 Platten wird die Menge des absorbirten Lichtes zwischen 4 μ und 9 μ in Tabellen wiedergegeben. Coblentz[2]) kann die beiden Bänder in Emission nicht finden. Es ist sehr wahrscheinlich, dass verschiedene Glimmer erhebliche Abweichungen zeigen. Nach Saunders[3]) ist Glimmer bei 5 μ gut durchlässig.

Ueber Dichroismus liegen Angaben von Königsberger[4]) vor für Biotitglimmer und Muskowitglimmer zwischen 0.7 und 1 μ.

Im Ultraviolett beginnt nach Nichols[5]) Glimmer stark zu absorbiren bei 330 μμ; nach Liveing und Dewar[6]) beginnt die Absorption bei 310 wird stark bei 2947, vollständig bei 2840.

282. Für **Turmalin** hat Merritt[7]) Beobachtungen gemacht; sie umfassen den ordinären und extraordinären Strahl im Ultraroth. Der ordinäre Strahl beginnt bei einer Platte von 2.22 mm durchzugehen von 1.2 μ an, erreicht ein Maximum bei 1.9 μ, dann ein Minimum bei 2.82, ein zweites Maximum bei 3.2 μ. Für den extraordinären Strahl wächst die Durchlässigkeit von der rothen Grenze des Spectrums, erreicht ein Maximum bei 0.85 μ, ein Minimum bei 1.25, ein Maximum bei 1.9, ein Minimum bei 2.75, ein Maximum bei 3.3 μ. — Im Ultraviolett hat Agafanoff[8]) untersucht.

Nach Nichols[5]) wird vom ultravioletten Sonnenspectrum nichts durchgelassen. — Den Dichroismus im sichtbaren Spectrum untersuchten: Pulfrich[9]), Ehlers[10]), Ites.[11])

283. Den Beschluss dieser Reihe von Körpern, welche sämmtlich zu optischen Zwecken gebraucht werden, möge **Ebonit** oder Hartgummi bilden.

Nach Abney und Festing[12]) werden Strahlen zwischen 0.75 und 1.5 μ durchgelassen; dass neben Ultraroth auch sichtbare rothe Strahlen durchgehen, finden gleichzeitig Ayrton und Perry[13]). Bell[14]) benutzt das Spectrophon zur Untersuchung; Ultraroth und der Anfang des Roth gehe durch. Arnò[15])

1) H. Rosenthal, Wiedem. Ann. **68**. p. 783—800 (1899).
2) W. W. Coblentz, Physic. Rev. **17**. p. 51—59 (1903).
3) F. A. Saunders, Johns Hopkins Univ. Circ. **18**. Nr. 140. p. 58 (1899).
4) J. Königsberger, Inauguraldiss. Berlin 1897; auch Wiedem. Ann. **61**. p. 687—704 (1897).
5) E. Nichols, Physic. Rev. **2**. p. 302—305 (1895).
6) G. D. Liveing and J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **35**. p. 71—74 (1883).
7) E. Merritt, Wiedem. Ann. **55**. p. 49—64 (1895).
8) V. Agafanoff, Arch. sc. phys. et nat. (4) **2**. p. 349—364 (1896).
9) C. Pulfrich, Zs. f. Krystall. **6**. p. 142—159 (1882).
10) J. Ehlers, Neues Jahrb. f. Mineral. Beilagebd. 11. p. 259—317 (1897).
11) P. Ites, Inaug.-Dissert. Göttingen 1903.
12) W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Mag. (5) **11**. p. 300—301 (1881).
13) W. E. Ayrton and J. Perry, Phil. Mag. (5) **12**. p. 196—199 (1881).
14) A. G. Bell, Phil. Mag. (5) **11**. p. 510—528 (1881).
15) R. Arnò, Atti accad. Torino. **28**. p. 746—748 (1893).

untersucht Platten von 0.12, 0.44, 0.52 mm Dicke auf ihre Durchlässigkeit für Strahlen verschiedener Herkunft. Die Reihe abnehmender Durchlässigkeit ist: Glühlampe mit Glasschirm, dieselbe ohne Schirm, Locatellische Lampe, glühende Eisenplatte, Lesliescher Würfel. Da in derselben Reihenfolge die mittlere Wellenlänge der ausgesandten Strahlung wächst, zeigt sich, dass kürzere ultrarothe Strahlen besser durchgelassen werden. Die dünnste Schicht liess von den verschiedenen Lichtquellen zwischen 75 und 31 % durch. — Nichols[1]) bestimmt die Durchlässigkeit durch eine Schicht von 0.2 mm, ohne Berücksichtigung der Reflexion:

λ	0.775	0.862	0.940	1.15	1.41	1.58	1.85	2.37	2.90 μ
Durchgelassen	30.7	54.1	58.9	65.0	58.4	58.9	58.1	52.0	56.6 in %

H. Becquerel[2]) findet mit Hülfe phosphorescirender Platten, dass 0.76 bis 1.8 μ hindurchgehe; ein 0.6 mm dickes Plättchen liess 4 % der Strahlung eines 400° heissen Körpers durch. Auch Bianchi[3]) veröffentlicht Versuche, die nichts Neues enthalten.

D) Absorption einiger Flüssigkeiten.

284. Unter den Flüssigkeiten ist die wichtigste das **Wasser,** da es als Hauptlösungsmittel dient und seine Absorption sich daher stets in der aller wässrigen Lösungen findet.

Die älteren Vorstellungen über das Verhalten des Wassers erscheinen uns heute sehr merkwürdig: so meint Newton[4]), das Wasser reflectire Violett und Blau, lasse Roth am besten durch; de Maistre[5]) sagt, es sei blau im reflectirten, orangegelb im durchgehenden Lichte, Arago[6]) giebt Blau und Grün an.

Es scheint, dass Davy zuerst ausgesprochen habe, die Farbe des Wassers in dicken Schichten sei blau, und dass Bunsen[7]) den ersten Versuch zur Bestätigung ausgeführt habe, indem er Licht durch eine 2 m lange mit Wasser gefüllte Röhre beobachtete; es trat dann Licht aus, welches desto reiner blau war, je dicker die Wasserschicht.

Es folgt daraus, dass Wasser jedenfalls die langen Wellen stärker absorbirt, als die kurzen. Dass es auch die noch längeren ultrarothen Strahlen stark absorbire, hatte schon Melloni[8]) angegeben, der fand, dass die Absorption desto grösser sei, je niedriger die Temperatur der Strahlungsquelle, d. h.

1) E. F. Nichols, Physic. Rev. 1. p. 1—18 (1893).
2) H. Becquerel, C. R. **124**. p. 984—988 (1897).
3) E. Bianchi, Nuovo Cim. (4) **8**. p. 285—295 (1898).
4) J. Newton, Optice, Liber I, Pars II, Prop. X. p. 176 der zweiten lateinischen Ausgabe von Clarke, London 1719.
5) X. de Maistre, Bibl. univers **51**. p. 226—242 (1832).
6) D. F. J. Arago, C. R. **7**. p. 206—230 (1838); Pogg. Ann. **45**. p. 468—474 (1838).
7) R. Bunsen, Ann. d. Chem. u. Pharm. **72**. p. 1—59 (1847), siehe p. 44.
8) M. Melloni, Ann. chim. et phys. (2) **48**. p. 385—395 (1831); Pogg. Ann. **24**. p. 640—3 (1832).

um je längere Wellen es sich handelt. Das bestätigt Desains[1], der zeigt, dass die Strahlung von glühendem Platin viel stärker durch Wasser geschwächt werde, als die der Sonne; von ersterer wurden 95 % absorbirt.[2]) Auch Tyndall[3]) hob hervor, dass Wasser einer der undurchlässigsten Körper für Wärme sei. — Andererseits giebt Miller[4]) an, für Ultraviolett seien Wasser und Eis ausgezeichnet durchlässig, was von Soret und anderen[5]) bestätigt wird. Nur Schönn[6]) findet, Wasser absorbire die kurzen Wellen stark, Eis weniger; er wird wohl unreines Wasser benutzt haben.

Aus der älteren Zeit liegen zahlreiche Angaben über die Durchlässigkeit des Wassers für weisses Licht vor. Sie haben keinerlei Bedeutung und ich übergehe sie daher[7]); denn erstlich wissen wir über die Beschaffenheit des gebrauchten Wassers nichts, und zweitens hat der Absorptionscoefficient für das gesammte Spectrum keinen Sinn bei einer Substanz mit selectiver Absorption; für jede andere Schichtdicke muss sich ein anderer Werth finden. Ich will nur eine Arbeit von Wild[8]) erwähnen, die zeigt, wie empfindlich das Wasser für unmerkbar kleine Verunreinigungen ist. Wild findet die Durchlässigkeit für frisch destillirtes Wasser 0,9835; wird dasselbe durch feinstes Filtrirpapier filtrirt, so findet sich 0,9939, während nach Filtriren durch grobes Filtrirpapier der Werth auf 0,9833 sinkt.[9])

285. Eine wirkliche Erkenntniss konnte nur durch spectrale Untersuchung des durch Wasser gegangenen Lichtes erhalten werden. Secchi[10]) hat das zuerst ausgeführt, wenn auch sehr oberflächlich: eine dünne Schicht absorbire Roth, in dickeren Schichten auch Gelb, dann Grün. Ebenso verhalte sich das Eis des Grindelwaldgletschers. H. W. Vogel[11]) betrachtet das Licht in der blauen Grotte von Capri mit dem Taschenspectroscop: Roth fehle, Gelb sei schwach, es sei ferner ein Absorptionsstreif im Grün zwischen E und b (530—518 $\mu\mu$) vorhanden. Riccò[12]) sagt, reines Wasser in einer Schicht von 4.2 m schwäche nur Roth und Violett. Er theilt ferner mit, Tacchini habe im

1) P. Desains, C. R. **67**. p. 297—300, 1097—1100 (1868).

2) P. Desains, C. R. **70**. p. 985—989 (1870).

3) J. Tyndall, Proc. Roy. Soc. **13**. p. 160—168 (1864).

4) W. A. Miller, Phil. Trans. **152**. I. p. 861—887 (1863).

5) Z. B. W. Hankel, Abhandl. d. sächs. Akad. **6**. p. 53—90 (1861); W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans. **170**, I. p. 257—274 (1879); E. Nichols, Phys. Rev. **2**. p. 302—305 (1895). Zuerst haben R. Bunsen und E. H. Roscoe, Pogg. Ann. **101**. p. 235—263 (1857) die grosse Durchlässigkeit von Wasser für chemisch wirkende Strahlen constatirt.

6) L. Schönn, Wiedem. Ann. **9**. p. 483—492 (1880).

7) Einige der älteren Angaben findet man bei G. u. H. Krüss, Kolorimetrie und quantitative Spectralanalyse. Hamburg bei L. Voss 1891. Siehe p. 259.

8) H. Wild, Pogg. Ann. **99**. p. 272—274 (1856); siehe auch Pogg. Ann. **134**. p. 568—583 (1868).

9) Auch Soret macht Mittheilungen über den Einfluss des Filtrirens auf die Durchlässigkeit im Ultraviolett: Arch. sc. phys. et nat. (2) **61**. p. 322—359 (1878).

10) A. Secchi, C. R. **65**. p. 406—408 (1867).

11) H. W. Vogel, Pogg. Ann. **156**. p. 325—326 (1875).

12) A. Riccò, Mem. spettr. Ital. **5**. p. 101—115 (1876).

ılauen Meerwasser gefunden: das Roth sei absorbirt, es liegen Absorptionsstreifen von E—b (530—518 $\mu\mu$) und bei F (486 $\mu\mu$), endlich werde Blau und Violett absorbirt von G (430 $\mu\mu$) an. Die Absorption des Blau und Violett entspricht Verunreinigungen, wie wir noch sehen werden, kommt in reinem Wasser aber nicht vor, also ist Riccòs Angabe falsch. — Dann findet Schönn[1]) nit einer Schicht von 3.8 m zwei Absorptionsstreifen, deren Lage etwa 670—660 und 620—610 $\mu\mu$ ist.

Russel und Lapraik[2]) sehen in einer Schicht von 6—8 Fuss Dicke Absorption von 760—656 und 607—596. In einer späteren Abhandlung[3]) sagen sie, es sei ein nach Roth verlaufender Streif von 610—600, vielleicht ein zweiter 723—705 vorhanden. Aitken[4]) sieht im Mittelmeer den von Vogel entdeckten Absorptionsstreif im Grün. Abney und Festing[5]) untersuchen photographisch den rothen und ersten ultrarothen Theil; sie finden bei 15 cm Dicke einen Streif von 833—732 $\mu\mu$ mit Andeutungen von Linien [?] an beiden Enden. In einer späteren Abhandlung[6]) finden sich Curven für die Absorption durch Wasser, die mit der Thermosäule gewonnen sind. Danach liegen Absorptionsstreifen etwa bei 620 und 760 $\mu\mu$. — Soret und Sarasin[7]) sehen schon bei 2 m Dicke, besser bei 4 m einen Streif bei 600 $\mu\mu$, dagegen nicht den Vogelschen im Grün.

Boehlendorff[8]) macht folgende Angaben: bei 207 cm Dicke war keine merkliche Absorption vorhanden; bei 512 cm war totale Absorption im Roth bis 687.5 vorhanden, dann partielle bis 656.3, ein scharfer Absorptionsstreif zwischen 600.5 und 597.3, totale Absorption von 400.5 an. Bei 720 cm Dicke reichte die totale Absorption an beiden Enden bis 656.3 und 408.4 $\mu\mu$.

Knoblauch[9]) giebt eine Absorptionscurve für die Schichtdicke 8 m. Nach ihr ist totale Absorption bis etwa 680 vorhanden; daran schliesst sich ein schwacher Absorptionsstreif bei etwa 660, ein stärkerer bei 600 $\mu\mu$; bei etwa 410 beginnt sehr plötzlich wieder totale Absorption.

Endlich liegen einige photometrische Messungen vor, die ich gleich noch ausführlicher zu besprechen habe. Hier sei nur die Lage der sich aus ihnen ergebenden Absorptionsstreifen erwähnt, die sich allerdings nur höchst unvollkommen ableiten lässt, da zu wenig Beobachtungspunkte vorliegen. Aus den Angaben von Hüfner und Albrecht[10]) kann man auf Absorptionsstreifen bei etwa 615 $\mu\mu$ und einen sehr schwachen bei 510 $\mu\mu$ schliessen; aus denen von

1) L. Schönn, Pogg. Ann. Ergänzbd. **8.** p. 670—675 (1878).
2) W. J. Russel and W. Lapraik, Nat. **22.** p. 368—370 (1880).
3) W. J. Russell and W. Lapraik, J. chem. soc. (2) **21.** p. 168—173 (1881).
4) J. Aitken, Proc. Roy. Soc. Edinburgh. **9.** p. 472—483, p. 637 (1882).
5) W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Trans. **172,** III. p. 887—918 (1881).
6) W. de W. Abney and E. R. Festing, Proc. Roy. Soc. **35.** p. 328—341 (1883).
7) L. Soret et E. Sarasin, C. R. **98.** p. 624—626 (1884).
8) W. Boehlendorff, Inaug.-Diss. Erlangen 1890.
9) O. Knoblauch, Wiedem. Ann. **43.** p. 738—783 (1891).
10) G. Hüfner und E. Albrecht, Wiedem. Ann. **42.** p. 1—17 (1891).

Ewan[1]) auf einen Streifen bei 610 $\mu\mu$. Die nach den Zahlen von Aschkinass[2]) zu zeichnende Curve zeigt Streifen bei etwa 625, 555, 510; endlich die Curve von Aufsess[3]) einen Streifen bei 615.

Fassen wir alle Angaben zusammen, so erscheint sicher ein Absorptionsstreif bei etwa 600 $\mu\mu$, wahrscheinlich sind zwei sehr viel schwächere bei etwa 650 und 520; das rothe Ende wird je nach der Dicke der Schicht verschieden weit, etwa bis 700 $\mu\mu$ absorbirt, bei kürzeren Wellenlängen ist keine Absorption vorhanden.

286. Aus neuerer Zeit liegen die schon eben erwähnten vier photometrischen Untersuchungen vor, deren Resultate aber recht schlecht übereinstimmen. Ich vereinige in der folgenden Tabelle die Angaben für den sichtbaren Theil des Spectrums, wobei die von den Autoren selbst gegebenen Zahlen zum Theil umgerechnet sind. Die Absorptionsconstanten a entsprechen der Formel: $i = i_0 e^{-ad}$ für d = 1 cm.

λ	Höfner u. Albrecht	Ewan	Aschkin.	Aufsess
737		—	0.02210	
730		0.00567		
725			0.01390	
712			0.00844	
710	—	0.00390		
700	—		0.00553	
690		0.00251		
687		—	0.00371	
680	—	0.00210		—
675			0.00329	
664	0.00393	0.00173		
662	—		0.00281	
658				0.00320
650	—		0.00255	
643				0.00201
637			0.00229	
631	0.00282	0.00130		
625		—	0.00223	—
622				0.00239
617				0.00244
612			0.00192	0.00233
607	—	—		0.00200
602	0.00250	0.00109		0.00173
600			0.00163	
590	—	0.00070		0.00089
587	—		0.00051	
584		0.00048	—	
579				0.00049

1) Th. Ewan, Proc. Roy. Soc. **57**. p. 117—161 (1894).

2) E. Aschkinass, Wiedem. Ann. **55**. p. 401—431 (1895).

3) O. von und zu Aufsess, Die Farbe der Seen. Inaug.-Diss. München 1903. München bei Wolf & Sohn.

λ	Hüfner u. Albrecht	Ewan	Aschkin.	Aufsess
576	0.00114	0.00039	—	—
575		—	0.00020	—
562		—	0.00030	—
558		—	—	0.00038
551	0.00075	0.00023		—
550	—		0.00036	—
537		—	0.00005	—
527	0.00045	0.00019	—	—
525		—	0.00015	—
522	—	—	—	0.00002
512	—			—
506	0.00013	0.00016	0.00025	—
500	—	—	0.00020	
494				0.00002
487	0.00037	0.00014		—
475			0.00020	
468	0.00027	0.00012	—	—
450		—	0.00020	
449	0.00028	0.00012	—	
430		0.00023	—	—
415	—	0.00035	—	—

Am wenigsten Zutrauen verdienen die Zahlen von Hüfner und Albrecht, schon weil viel zu breite Stücke des Spectrums benutzt sind, 100 Å und mehr. Aschkinass giebt über die Reinigung seines Wassers nichts an; bei Aufsess ist doppelt destillirtes Wasser benutzt, er überzeugt sich, dass die Absorption dieselbe ist, wie in optisch leerem Wasser. Man sieht, wie hier die Absorption für die kurzen Wellen immer mehr verschwindet, ein Kriterium für die Reinheit des Wassers. Bei Ewan fangen für noch kürzere Wellen die Zahlen wieder zu steigen an; ob das an unreinem Wasser oder an Ungenauigkeit der optischen Messung in diesem lichtarmen Gebiet liegt, lässt sich nicht entscheiden.

Jedenfalls folgt aus allen Angaben, dass unsere Kenntnisse über die Absorption des Wassers im Sichtbaren noch sehr ungenügend sind.

Noch eine Frage wäre hier zu erwähnen, nämlich ob die Temperatur einen Einfluss auf die Grösse der Absorption hat. Wild[1]) meint für die Gesammtabsorption einen grossen Einfluss constatirt zu haben, die Absorption nimmt zu; so giebt er die Durchlässigkeit für 10 cm Länge bei 6.2° zu 0.948, bei 24.4° zu 0.918. Russell und Lapraik[2]) dagegen finden keine Aenderung bei Erhitzen auf 60°; freilich messen sie nicht photometrisch. So ist auch diese Frage ganz ungelöst. Dass locale Temperaturänderung, daraus folgende Convectionsströme und Schlieren, jede Flüssigkeit undurchsichtig machen, ist längst bekannt, hat aber mit unserer Frage nichts zu thun. Versuche über diese Erscheinung hat Spring[3]) angestellt.

1) H. Wild, Pogg. Ann. **134**. p. 568—583 (1868).
2) W. J. Russel and W. Lapraik, J. chem. soc. (2) **21**. p. 168—173 (1881).
3) W. Spring, Bull. acad. Belg. (3) **31**. p. 91—110, 256—260 (1896).

287. Für das Ultraviolett sind unsere Kenntnisse noch dürftiger: Soret[1]) findet, destillirtes Wasser sei für Al 32 (186 $\mu\mu$) weniger durchlässig als Quarz, für Zn 28 (207 $\mu\mu$) aber durchlässiger. Je dicker die Schicht ist, desto günstiger sei Wasser im Vergleich mit Quarz. 1 cm Wasser absorbire 186 vollständig, bei 10 cm sei aber 193 $\mu\mu$ noch sichtbar (während Quarz dann 203 kaum durchlässt), bei 116 cm ist 207 $\mu\mu$ noch zu sehen. Wasser vom Mittelmeer liess bei 1 cm Dicke nur Cd 26 (214 $\mu\mu$) durch, bei 116 cm Dicke nur Cd 12 (329 $\mu\mu$). Man erkennt hier die enorme Wirkung suspendirter Theilchen.

Ferner hat Kreusler[2]) für die ultravioletten Linien Messungen der Absorption ausgeführt; dabei zeigte sich die Schwierigkeit, dass die Durchlässigkeit frisch destillirten Wassers sich bei Stehen des Wassers in Glasgefässen schnell ändert durch Auflösung von Bestandtheilen des Glases. So absorbirte eine Schicht von 16.97 mm Dicke bei 200 $\mu\mu$ frisch 31.8%, nach einem halben Tage aber 70.6%. Nur in Jenaer Hartglas aufbewahrtes Wasser erwies sich unveränderlich, und für solches erhielt Kreusler die Zahlen:

λ	300	260	240	230	220	210	200	193	186 $\mu\mu$
Absorption in %	2.5	4.2	5.2	5.6	9.2	9.8	14.2	24.5	68.9
Absorptionsconst.	0.00151	0.00254	0.00316	0.00338	0.00567	0.00610	0.00899	0.01653	0.06884

Die Absorptionsconstante ist berechnet aus $i = i_0 e^{-ad}$, für d = 1 cm. Martens[3]) berechnet aus der Dispersion, dass Wasser bei 115 $\mu\mu$ einen Streifen metallischer Absorption habe.

288. Für das Ultraroth liegen zahlreiche Angaben vor, aus welchen ich zunächst die Lage der Absorptionsstreifen ausziehen will. Abney und Festing[4]) photographiren das Spectrum. Bei einer Schicht von 15 cm finden sie folgende Banden und Intensitäten: 732—833 (1/4) mit Spuren von Linien an den Grenzen; 833—942 (1/2—3/4) mit Spur von Linien bei 912; 912—984 (1) mit Spur von Linien bei 985; 984—1000 (3/4); 1000—1004 (1) mit Linie bei 1002; 1004—1045 (3/4).

Dabei bedeutet 1 die dunkelste Bande, 1/4 die schwächste, 1/2—3/4 bedeutet, dass die Bande abschattirt ist, allmählich dunkler wird.

In einer zweiten Abhandlung[5]) finden sich Zeichnungen nach Photographieen durch 3 Zoll resp. 1 Fuss Wasser, die merkwürdig schlecht zusammenstimmen. Bei 3 Zoll (7.5 cm) beginnt ein Absorptionsband bei etwa 736 $\mu\mu$ und wird schwächer bei 835. Hier setzt ein zweites Band ein, welches stark bis 876 ist, schwächer bis 915, wieder stärker bis 945. Dann folgt völlige Absorption bis 986, worauf wieder schwächere einsetzt. — Bei 1 Fuss Wasser ist das erste Band von 736 bis 835 unverändert. Dann folgt das zweite Band

1) J. L. Soret, C. R. **86**. p. 708—711 (1878); Arch. sc. phys. et nat. (2) **61**. p. 322—359 (1878); J. de phys. **8**. 1. 145—158 (1889).
2) H. Kreusler, Drude's Ann. **6**. p. 412—423 (1901).
3) F. F. Martens, Drudes Ann. **6**. p. 603—640 (1901).
4) W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Trans. **172**. III. p. 887—918 (1881).
5) W. de W. Abney and E. R. Festing, Proc. Roy. Soc. **35**. p. 80—83 (1883).

mit allmählich abnehmender Intensität bis 881, und nun setzt völlige Absorption bis zum Ende ein.

In einer dritten Abhandlung[1]) endlich sind Messungen mit der Thermosäule beschrieben, die Resultate in Curven niedergelegt; sie beziehen sich auf 1/8 Zoll, 3/4 Zoll, 2 Fuss Wasser. Aus den Curven kann man Absorptionsstreifen bei etwa 620, 760, 860, 970, 1220, 1410, 1880 $\mu\mu$ ablesen.

Becquerel[2]) benutzt phosphorescirende Platten zur Wahrnehmung der Absorptionserscheinungen. Bei 1 mm Wasser findet er Banden bei 930 und 1230, völlige Absorption von 1300 an; bei 1 cm geht die totale Absorption bis 1082, bei 50 cm bis 930. Später giebt Becquerel[3]) eine Zeichnung des Spectrums für 1 cm Schicht; als sichere Wasserbanden werden angeführt: 930, 1082, 1230 $\mu\mu$. Noch später[4]) sagt Becquerel, die erste Bande zerfalle in zwei: 0.931—0.945 und 0.950—0.965, ebenso die zweite in: 1.115—1.119 und und 1.132—1.142, die dritte wird zu 1.351—1.400 angegeben.

W. H. Julius[5]) findet mit dem Bolometer in einer 0.17 mm dicken Schicht einen Streifen bei 3.1 μ, und zwei Andeutungen solcher bei 1.4 und 1.9 μ; in einer 0.01 mm dicken Chlornatriumlösung noch zwei weitere Absorptionsstreifen bei 1.9 μ und 7.2 μ; im letzten Falle konnte man aber nicht sicher sein, ob die Absorption dem Wasser angehört oder etwa den Jonen des NaCl.

Genauere bolometrische Messungen verdanken wir Paschen[6]) an Schichten von 0.01 bis 0.08 mm Dicke. Die endgültigen Zahlen für die Absorptionsstreifen sind: von 1.136 bis 1.768 μ, Maximum bei 1.513; 1.768—2.360, Maximum bei 2.055; 2.358—3.769, Maximum 3.024; 4.105—5.116, Maximum bei 4.684; 5.624—5.335, Maximum 6.061. Mit veränderter Schichtdicke verschiebt sich die Lage der Maxima ein wenig, und zwar bei zunehmender Dicke für die drei ersten Streifen nach längeren Wellen, für den vierten nach kürzeren. Ueber die Absorptionsstreifen lagert sich noch allgemeine Absorption, die mit wachsender Schicht nach kürzeren Wellenlängen gelangt und das Spectrum abschneidet. Es ist schon früher[7]) erwähnt, dass die Emissions- und Absorptionsbanden des Wasserdampfes an nahezu denselben Stellen liegen; aber die allgemeine Absorption fehlt; sie werden wir daher wahrscheinlich molecularen Störungen zuschreiben müssen, und sie wird zum Theil die stärkere Absorption des Wassers gegenüber dem Dampf bedingen, welche zuerst Ångström[8]) constatirte.

1) W. de W. Abney and E. R. Festing, Proc. Roy. Soc. **35**. p. 328—341 (1883).
2) H. Becquerel, C. R. **96**. p. 1215—1218 (1883).
3) H. Becquerel, Ann. de chim. et phys. (5) **30**. p. 5—68 (1883).
4) H. Becquerel, C. R. **99**. p. 374—376, 419—420 (1884).
5) W. H. Julius, Verh. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbefleisses in Deutschl. 1889; Verh. Akad. v. Wet. Amsterdam 1, 1 (1892).
6) F. Paschen, Wiedem. Ann. **51**. p. 1—39 (1894); **52**. p. 209—237 (1894); **53**. p. 334—336 (1894).
7) Siehe p. 349.
8) K. Ångström, Wiedem. Ann. **39**. p. 267—293 (1890).

Eine sehr eingehende Untersuchung bis zu grösseren Wellenlängen liefert Aschkinass[1]) mit Bolometer und Fluoritprisma. Er verwendet Wasserschichten von 0.005 bis 5 cm, findet eine grosse Reihe von Absorptionsstreifen und bestimmt die Absorptionsconstanten a zwischen 0.45 und 8.49 μ, die für die Formel $i = i_0 e^{-ad}$, d in cm, berechnet sind. Aus der umfangreichen Tabelle habe ich die Zahlen für den sichtbaren Theil schon oben gegeben, hier mögen noch die Wellenlängen und Coefficienten für sämmtliche Maxima und Minima der Absorption folgen:

λ	0.75 - 0.775	0.80	0.990	1.002	1.095	1.243	1.281	1.500	1.708	1.956	2.147	3.02	3.93	4.70
a	0.0241	0.0204	0.416		0.188	1.221	1.171	38.4	11.1	123.2	27.8	2733	204	545

λ	5.27	5.42	5.47	6.09	6.73	6.765	6.92	6.955	7.11	7.275	7.41	7.44	7.49	7.545	7.65
a	308	342	335	2526	867	879	821	832	821	841	787	810	799	810	766

λ	7.70	7.83	7.88	7.94	8.065	8.13	8.16	8.22	8.28	8.38	8.43	8.49
a	787	766	777	693	787	766	787	713	766	693	755	721

Die Absorptionsstreifen zwischen 1.5 μ und 6.0 μ stimmen sehr gut überein mit denen von Paschen, nur hat Aschkinass noch das sehr wenig ausgesprochene Maximum bei 5.42. Dann aber folgen von 6.765 an noch 11 Zacken in dem allgemein stark absorbirten Gebiete, welche Paschen[2]) nicht gefunden hat, trotzdem er danach suchte; denn und das ist von grossem Interesse — im Wasserdampfspectrum hatte er in diesem Gebiet eine zackenreiche starke Bande beobachtet. Ich habe aus Paschens Curve die Lage der Emissionsmaxima des auf 600° erhitzten Wasserdampfes abgelesen — sehr genau lässt sich das aus der kleinen Zeichnung natürlich nicht machen —, und in Wellenlängen umgerechnet. Dabei ergeben sich folgende Zahlen:

6.5, 6.85, 7.14, 7.36, 7.58, 7.72, 7.88, 8.04, 8.24, 8.4, 8.65, 8.9, 9.06.

Wenn man sie mit obigen Zahlen von Aschkinass vergleicht, wird man nicht in Zweifel sein, dass es sich um dieselbe Bande handelt; Paschens drei letzte Zahlen werden somit noch weitere Absorptionsstreifen auch des Wassers sein.

Es sind noch neuere Arbeiten von Puccianti[3]) und von Donath[4]) zu erwähnen, die aber für Wasser gegenüber den eben genannten Untersuchungen nichts Neues bieten; ferner die Angabe von Rubens und Aschkinass[5]), dass von Wasser die Reststrahlen von Steinsalz (51 μ) und Sylvin (61 μ) nicht hindurch gelassen werden. Engelmann[6]) zeigt mit Hülfe des Bacterium photometricum, dass Wasser für 800—900 $\mu\mu$ durchlässig sei.

289. Wenn damit die spectroscopischen Erscheinungen des Wassers er-

1) E. Aschkinass, Wiedem. Ann. **55**. p. 401—431 (1895).
2) F. Paschen, Wiedem. Ann. **52**. p. 209—237 (1894), siehe p. 220.
3) L. Puccianti, Nuovo Cim. (4) **11**. p. 241—278 (1900).
4) B. Donath, Wiedem. Ann. **58**. p. 608—661 (1896).
5) H. Rubens und E. Aschkinass, Wiedem. Ann. **65**. p. 241—256 (1898).
6) Th. W. Engelmann, Arch. f. ges. Physiol. **30**. p. 125—128 (1883).

ledigt sind, so bleibt nur noch eine Frage zu besprechen, die freilich nicht ganz hierher gehört und daher nur kurz behandelt werden soll: das Verhalten des unreinen Wassers, die Farbe der in der Natur vorkommenden Wässer.

Das von grossen Wassermassen, Flüssen, Seen, Meeren, zu uns gelangende Licht ist aus zwei Theilen zusammengesetzt: dem an der Oberfläche reflectirten und dem in der Tiefe des Wassers reflectirten. Ersteres ist, da Wasser keine auswählende metallische Reflexion im sichtbaren Gebiet besitzt, weisses Licht, welches nach den bekannten Gesetzen polarisirt ist. Damit auch der zweite Antheil des Lichtes vorhanden sei, ist notwendig, dass sich im Wasser reflectirende Theilchen befinden, oder dass die Bodenfläche so wenig tief sei, dass Lichtstrahlen zu ihr gelangen, reflectirt werden und wieder an die Oberfläche kommen können, ohne vollständig absorbirt zu werden. Auch dieses Licht muss, da es an festen Theilchen reflectirt ist, polarisirt sein. Die Farbe dieses Lichtes muss aber gegen weiss erheblich verändert sein, und zwar werden folgende Umstände Berücksichtigung erfordern:

1. Bevor das im Innern des Wassers reflectirte Licht aus der Oberfläche wieder austritt, hat es auf seinem Wege im Wasser Absorption erfahren, d. h. es ist Roth und Gelb geschwächt worden; wie stark die Schwächung ist, hängt von der Länge des Weges ab, diese aber von der Zahl der suspendirten Theilchen. Je mehr das Wasser getrübt ist, desto kürzer werden die Wege, desto weniger macht sich die auswählende Absorption des Wassers geltend; je klarer und tiefer das Wasser ist, desto mehr kann Roth und Gelb beseitigt werden und die blaue Eigenfarbe des Wassers hervortreten.

2. Es ist die Natur der reflectirenden Theilchen zu berücksichtigen: damit die Eigenfarbe des Wassers rein sichtbar werde, dürfen sie nicht selectiv reflectiren.[1]) Denken wir uns etwa gelbe Theilchen, d. h. solche, die Blau schwach reflectiren, so wird Blau nur schwach an die Oberfläche zurückgelangen, die Farbe wird grün sein; sind die Theilchen schwarz, so wird überhaupt wenig Licht zurückkommen, das Wasser wird braun oder schwarz aussehen, wie Moorwasser. — Wie die schwebenden Theilchen wirkt auch die Bodenfläche ein. Ist sie sehr tief, so wirkt sie gar nicht, ist sie weiss, so wird das Wasser bis zu einer gewissen Tiefe desto blauer, je tiefer sie liegt. Ist aber der Boden gelb, so wird das Wasser grün erscheinen. Schon Bunsen[2]) macht auf das schöne Beispiel der blauen Grotte auf Capri und der grünen Grotte auf der Südseite der Insel aufmerksam. In erstere kann das Licht nur durch grosse Wasserschichten gelangen, die bei der Reinheit des Wassers prachtvoll blau färben; in der zweiten ist ein flacher Boden des gelben Kalkfelsens vorhanden,

1) Die im Meerwasser gelösten Salze scheinen nach vielfachen Angaben die Absorption, also die Farbe des Wassers nicht zu beeinflussen. Siehe z. B. Riccò, Mem. spettr. Ital. **5.** p. 101—115 (1876), Mem. spettr. Ital. **8.** p. 1—10 (1879); Spring, Bull. acc. belg. (3) **31.** p. 640—654 (1896), Arch. sc. phys. et nat. (4) **2.** p. 5—17 (1896).

2) R. Bunsen, Ueber den inneren Zusammenhang der pseudovulkanischen Erscheinungen Island's. Liebigs Ann. **72.** p. 1—59 (1847). Siehe p. 44 ff.

und man findet je nach der Tiefe ein herrliches Spiel hellgrüner und dunklerer Stellen. Durch selective Reflexion kann sogar das Meer stellenweise rothbraun oder gar roth erscheinen: auch das findet man oft genug an den Mittelmeerküsten, z. B. in Capri. Ich habe es immer nur an flachen Stellen bemerkt, es handelt sich dann offenbar um rothe oder rothbraune Tangarten, die den Boden bedecken. Wenn das Wasser tiefer wird, gelangt nicht mehr genug rothes Licht hinunter, um noch kräftig reflectirt zu werden. Auch dafür findet man ein hübsches Beispiel in Capri: an den Felsen sitzen blutrothe Seesterne, die man bei der grossen Klarheit des Wassers namentlich im Sommer bis in grosse Tiefen hinab deutlich sieht; aber nur die oberen erscheinen roth, die tiefer sitzenden schwarz. — Aus demselben Grunde müsste vollkommen klares und sehr tiefes Wasser gar kein Licht aus dem Innern reflectiren, also schwarz erscheinen.

3. Natürlich kommt auch die Beschaffenheit des auffallenden Lichtes in Betracht; nur wenn dieses reich an blauen Strahlen ist, kann sich die schönste Bläue des Wassers entwickeln. Es ist aber — namentlich den wissenschaftlich beobachtenden Photographen[1] — genug bekannt, dass das Tageslicht in Bezug auf blaue, violette und ultraviolette Strahlen erheblichen Schwankungen unterworfen ist, die theils von der Tages- und Jahreszeit, theils von der Art der Bewölkung abhängen. Man kann am Mittelmeer oft innerhalb einer Stunde bei ganz ruhigem Meere, wobei sich also die Art und Zahl der suspendirten Theilchen nicht ändert, ungemein verschiedene Farben an derselben Stelle sehen, nur durch den Einfluss des Himmelszustandes. Eine mässig tiefe Stelle z. B. mit weissem Boden, kann bei mittlerer Beleuchtung am schönsten dunkelblau erscheinen; bei wachsender Intensität mischt sich von der stärkeren Reflexion mehr weiss hinzu, das Blau wird heller: bei abnehmender Intensität wird nicht mehr genug reflectirt, das Blau wird grüner.[2] — So erklärt sich die ausserordentliche Mannigfaltigkeit und der fortwährende Wechsel der Farben in einfacher Weise.

Ob bei der Farbenänderung auch die Temperatur eine Rolle spielt, wie Wild meinte, ist unbekannt; ich möchte es bezweifeln.

Die am häufigsten am Wasser beobachteten Farben sind Blau, Grün und Braun. Man hat sich schon früh gefragt, welche Beimengungen die beiden letzten Farben erzeugen. Es scheint, dass Bunsen zuerst die richtige Antwort gefunden habe, indem er Grün der Anwesenheit von Eisenoxydhydrat zuschrieb, Braun bis Schwarz aber huminartigen Substanzen, aus organischen Resten stammend. Ich will auf diese Untersuchungen hier nicht näher eingehen, sondern nur noch erwähnen, dass sich in letzter Zeit mit dieser Frage

1) Siehe z. B. H. W. Vogel, Ber. chem. Ges. 7. p. 88—92 (1874).

2) So giebt V. Meyer, Ber. chem. Ges. 15. p. 297—298 (1882) an, eine Schicht von 7.5 m Länge lasse Blau nur bei Anwendung von Tageslicht durch, mit künstlichem Licht, welches viel ärmer an blauen Strahlen ist, erscheine das Wasser rein grün.

Spring[1]) eingehend beschäftigt hat, und dass namentlich eine sehr gute Untersuchung der bairischen Seen von Aufsess[2]) ausgeführt ist.

Man hat versucht, auch auf andere Weise die Färbung des Wassers zu erklären. Soret[3]) bemerkte zuerst, dass das aus dem Wasser kommende blaue Licht polarisirt sei, und meinte, dasselbe könne in ähnlicher Weise als Diffractionsphänomen erklärt werden, wie das blaue Licht des Himmels. Je kleiner die beugenden Theilchen, je klarer somit das Wasser, desto schöner werde das Blau. Soret hat gleich und später Anhänger dieser Theorie gefunden. Wenn sie auch theoretisch wohl begründet ist und keine Ursachen vorliegen, sie abzuweisen, so ist doch dagegen zu sagen, dass sie zur Erklärung der Erscheinungen überflüssig ist. Bei ihrer Aufstellung war über das Absorptionsspectrum des Wassers noch nichts bekannt, ausser der einen kurzen Notiz von Secchi. Heute aber, wo wir in der Absorption eine Erklärung haben, deren Wirkungen zwar nicht bis ins einzelne Detail verfolgt sind, in grossen Zügen aber die Erscheinungen befriedigend ergeben, können wir der Diffraction höchstens eine untergeordnete Betheiligung zuerkennen.[4])

Ueber die Absorption des Eises ist wenig bekannt; schon Secchi bemerkt, dass bei dicken Eisschichten ganz dieselben Erscheinungen auftreten, wie bei Wasser, und das ist oft wiederholt worden. Nur Sounders[5]) giebt an, die Absorption im Ultraroth sei qualitativ die des Wassers. Wenn also auch kleine quantitative Unterschiede vorhanden sein mögen, so wird man doch zunächst bei Eis dieselbe Absorption zu erwarten haben wie bei Wasser.

290. Eine zweite wichtige Flüssigkeit ist der **Schwefelkohlenstoff** (CS_2). Für ihn hat zuerst Becquerel[6]) bemerkt, dass er photographisch wirksame Strahlen schlecht hindurchlasse; dasselbe finden Stokes[7]) und Miller[8]).

1) W. Spring, Bull. acad. de Belg. (3) **5.** p. 55 84 (1883). Ibid. (3) **12.** p. 814 –857 1886); (3) **31.** p. 94 110, 246 256, 256—260, 640- 654 (1896); (3) **34.** p. 578 600 (1897); (3) **36.** p. 266 276 (1898); 1899. p. 72 80, 174 191.

2) O. Freiherr von und zu Aufsess, Die Farbe der Seen. Inaug.-Diss. München 1903, bei Wolf & Sohn. Die Arbeit enthält vieles interessante Detail. Sehr schön zeigen die für viele Wassersorten gegebenen Absorptionscurven, wie bei jeder Verunreinigung Absorption im Blau eintritt.

3) J. L. Soret, C. R. **68.** p. 911—913 (1869); Arch. sc. phys. et nat. (2) **35.** p. 54 57 (1869)

4) Ich will hier noch einige Litteratur zur Frage der Färbung des Wassers zusammenstellen, ohne den Anspruch zu erheben, vollständig zu sein: Berzelius, Chem. Jahresber. **9.** p. 207 (1830); J. Durocher, C. R. **24.** p. 414 446, 677 679 (1847); Ch. Martin, C. R. **24.** p. 544 547 (1847). H. Ste-Claire Deville, Ann. chim. et phys. (3) **23.** p. 32—47 (1848). A. C. Wittstein, Sitzber. bayer. Akad. 1860. p. 603 624. W. Beetz, Pogg. Ann. **115.** p. 137. 147 (1862). E. Hagenbach, Arch. sc. phys. et nat. (2) **37.** p. 176- -180 (1870). J. Aitken, Proc. Roy. Soc. Edinb. **9.** p. 472—483 (1882). O. Krümmel, Ergebnisse der Plankton-Expedition. Bd. 1. Kiel bei Lipsius und Tischer 1893. R. Abegg, Naturwiss. Rundschau. **13.** p. 169—73 (1898).

5) F. A. Sounders, Johns Hopkins Univ. Circ. **18.** Nr. 140. p. 58 (1899).

6) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **9.** p. 257—322 (1843).

7) G. G. Stokes, Phil. Trans. 1852, II. p. 463—562, siehe p. 539; die Absorption beginne an einer Stelle, die so weiter hinter K liegt, als H von diesem, also etwa bei 3900 Å.

8) W. A. Miller, Phil. Trans. **152,** I. p. 861 887 (1863).

Liveing und Dewar[1]) machen die erste quantitative Angabe: eine Schicht, deren Dicke aber nicht angegeben ist, absorbire alle Wellenlängen, die kleiner als 373 $\mu\mu$. Nach Pauer[2]) liegt ein Absorptionsband zwischen 332 und 302 $\mu\mu$, von 258 tritt völlige Absorption ein. Nach Martens[3]) liegt der Streif bei 321, die Absorption beginnt bei 257. Doch meint Martens, dass jenseits 185 Schwefelkohlenstoff wieder durchlässig sei, weil eine capillare Schicht eines Gemisches von 1 CS_2 und 10 Alcohol nur zwischen 228 und 190 $\mu\mu$ absorbirte. Aus der Dispersion berechnet Martens, dass ein Streifen mit metallischer Absorption bei 217, ein zweiter bei kleinerer Wellenlänge liege. Für das Ultraroth berechnet er 5.8 μ, was aber mit den Beobachtungen nicht stimmt. — Nach Nutting[4]) beginnt die Absorption bei etwa 400, ist stark von 370 an; zwischen 300 und 280 ist die Substanz wieder ziemlich durchlässig, dann ganz undurchlässig.

Für den sichtbaren Theil des Spectrums liegen zwei Angaben von Russell und Lapraik vor; in der ersten[5]) sagen sie, vielleicht sei ein Absorptionsstreif im Grünen, in der zweiten[6]) finden sie bei einer Schicht von 6 Fuss keine Absorption.

Etwas besser sind wir über das Ultraroth orientirt. Dass hier CS_2 sehr durchlässig ist, benutzte bereits Tyndall, um durch eine Lösung von J in CS_2 die sichtbare Strahlung von der ultrarothen zu trennen. Auch Schultz-Sellack[7]) und Lachowicz[8]) finden gute Durchlässigkeit für Wärmestrahlen. Ångström[9]) findet zuerst zwei Absorptionsstreifen bei etwa 5.3 und 8.3 μ; eine Schicht von 0.056 resp. 0.096 mm absorbirte in ihnen 16.5 und 58.1% resp. 19.6 und 66.3%. Kurz darauf findet Julius[10]) dieselben Streifen, die sich aus den mitgetheilten Curven etwa bei 4.5 und 8.6 μ ablesen lassen. Rubens[11]) und Nichols[12]) geben an, bis 3 μ sei CS_2 sehr durchlässig, ebenso Puccianti[13]). Coblentz[14]) findet einen ganz schwachen Streifen bei 3.1 μ, einen stärkeren bei 4.65 μ, den stärksten bei 6.7, dann noch zwei schwächere bei 12.25 und 13.5 μ. Zwischen diesen Streifen ist die Durchlässigkeit erheblich. Rubens und Aschkinass[15]) zeigen, dass eine Schicht von 1 mm die Reststrahlen von

1) G. D. Liveing and J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **35**. p. 71—74 (1883).
2) J. Pauer, Wiedem. Ann. **61**. p. 363—379 (1897).
3) F. F. Martens, Drudes Ann. **6**. p. 603—640 (1901).
4) P. G. Nutting, Phys. Rev. **13**. p. 193—202 (1901).
5) W. J. Russel and W. Lapraik, Nat. **22**. p. 368—370 (1880).
6) W. J. Russell and W. Lapraik, J. chem. soc. **39**. p. 168—173 (1881).
7) K. Schultz-Sellack, Berl. Ber. 1869. p. 745—747.
8) Br. Lachowicz, Ber. chem Ges. **20**. p. 735—743 (1887).
9) K. Ångström, Öfvers. Vet.-Ak. Förh. 1890. Nr. 7. p. 331—352.
10) W. H. Julius, Verhand. Ak. v. Wet. Amsterdam 1892. 1. Nr. 1.
11) H. Rubens, Wiedem. Ann. **45**. p. 238—261 (1892).
12) E. F. Nichols, Phys. Rev. **1**. p. 1—18 (1893).
13) L. Puccianti, Nuovo Cim. (4) **11**. p. 241—278 (1900).
14) W. W. Coblentz, Phys. Rev. **17**. p. 51—59 (1903).
15) H. Rubens und E. Aschkinass, Wiedem. Ann. **65**. p. 241—256 (1898).

Fluorit (24 und 31 μ) ebenso[1]) die von Steinsalz (51 μ) und von Sylvin (61 μ) fast ungeschwächt durchlässt.

291. Der **Canadabalsam** ist von Wichtigkeit, weil er bei den Nicol-schen Prismen gebraucht wird. Cornu[2]) giebt an, er absorbire von 346 μμ an, Hartley und Huntington[3]) setzen die Grenze zu 329 μμ, Eder und Valenta[4]) rücken sie noch weiter herunter bis 298 μμ, Drossbach[5]) bis 275. Die Verschiedenheit der Zahlen rührt zum Theil von der verschiedenen Schichtdicke her.

Statt des für das weitere Ultraviolett also unbrauchbaren Balsams hat schon Cornu **Glycerin** empfohlen, ebenso Schumann[6]). Eder und Valenta[4]) finden, dass diese Substanz bis 2024 A nichts absorbirt, nach Nutting[7]) beginnt scharfe Absorption etwa bei 2400. Im Ultraroth haben Abney und Festing[8]) Absorption beobachtet, und zwar bei: 0.915 μ, feine Linie; 0.915—0.949; 0.949—0.985 allmählich dunkler werdend; 1.002, feine Linie; 1.002—1.003; völlige Absorption von 1.003 μ an. Auch nach Friedel[9]) absorbirt Glycerin im Ultraroth stark, ebenso nach Desains[10]) und Lachowicz[11]).

Nach Spring[12]) lässt Glycerin in dicker Schicht blaues Licht durch; es muss also roth absorbiren.

Messungen hat Pflüger ausgeführt. Danach absorbirt eine 1 cm dicke Schicht von eintretendem Licht bei 330 μμ 24%, bei 293: 46%, bei 275: 57%, bei 257: 50%, bei 227: 81%. Danach liegt ein Absorptionsstreif bei 275 μμ.

Nebenbei sei erwähnt, dass neuerdings Krüss[13]) zur Kittung des Nicols Senföl empfiehlt, welches bis 280 μ gut brauchbar sei.

E) Salze mit besonders characteristischer Absorption.

1. Chromsalze.

292. Die Verbindungen des Cr sind durch eine grosse Anzahl meist sehr characteristischer Absorptionsspectra ausgezeichnet. Die Verhältnisse werden zum Theil dadurch complicirt, dass isomere Modificationen oder Verbindungen mit verschiedenem Wassergehalt existiren, die durch Temperaturänderungen aus einander entstehen können. Trotz zahlreicher Untersuchungen scheint aber die chemische Natur der Körper noch nicht überall klar zu sein.

1) H. Rubens und E. Aschkinass, Ann. **64**. p. 602—605 (1898).
2) A. Cornu, J. de phys. **8**. p. 185—193 (1879).
3) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans. **170**, I. p. 257—274 (1879).
4) J. M. Eder und E. Valenta, Denkschr. Wien. Akad. **61**. p. 285—295 (1894).
5) G. P. Drossbach, Ber. chem. Ges. **35**. p. 1486—1489 (1902).
6) V. Schumann, Wien. Ber. **102**, IIa. p. 415—475 (1893).
7) P. G. Nutting, Physic. Rev. **13**. p. 193—202 (1901).
8) W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Trans. **172**, III. p. 887—918 (1881).
9) Ch. Friedel, Wiedem. Ann. **55**. p. 453—478 (1895).
10) R. Desains, C. R. **65**. p. 406—408 (1867).
11) Br. Lachowicz, Ber. chem. Ges **20**. p. 735—743 (1887).
12) W. Spring, Bull. acc. Belg. (3) **32**. p. 43—51 (1896); ibid. (3) **33**. p. 165—195 (1897).
13) H. A. Krüss, Inaug.-Diss. Jena 1903.

Ich führe zunächst die Litteratur in alphabetischer Reihenfolge an:

[1] W. de W. Abney and E. R. Festing, Absorption-spectra thermograms. Proc. Roy. Soc. **38.** p. 77–83 (1885).

[2] H. Becquerel, Mémoire sur l'étude des radiations infrarouges au moyen des phénomènes de phosphorescence. Ann. chim. et phys. (5) **30.** p. 5–68 (1883).

[3] W. Boehlendorff, Studien zur Absorptions-Spectralanalyse. Inaug.-Dissert. Erlangen 1890.

[4] H. Bremer, Einfluss der Temperatur gefärbter Lösungen auf die Absorptionsspectra derselben. Inaug.-Dissert. Erlangen 1890.

[5] D. Brewster, On certain peculiarities in the double refraction and absorption of light exhibited in the oxalate of chromium and potash. Phil. Trans. 1835. I. p. 91–93.

[6] D. Brewster, On the action of various coloured bodies on the spectrum. Phil. Mag. (4) **24.** p. 441–447 (1862).

[7] H. Croft, On a new oxalate of chromium and potash. Phil. Mag. (3) **21.** p. 197–200 (1842).

[8] A. Étard, Sur l'origine moléculaire des bandes d'absorption des sels de cobalt et du chrome. C. R. **120.** p. 1057–1060 (1895).

[9] J. Formánek, Die qualitative Spectralanalyse anorganischer Körper. Berlin bei Mückenberger. 1900.

[10] J. Gay, Étude sur l'absorption du bioxyde d'azote par les sels de protoxyde de fer. Ann. chim. et phys. (6) **5.** p. 145–204 (1885).

[11] J. H. Gladstone, On the colour of salts in solution, each constituent of which is coloured. Phil. Mag. (4) **14.** p. 418–423 (1857).

[12] J. H. Gladstone, On the use of the prism in qualitative analysis. Quart. J. chem. soc. **10.** p. 79–91 (1858).

[12a] Fr. Hamburger, Ueber Farbenwechsel verdünnter Lösungen von chromoxalsaurem Kali. Wiedem. Ann. **56.** p. 172–173 (1895).

[13] W. N. Hartley, On the optical properties of a new chromic oxalate. Proc. Roy Soc. **21.** p. 499–507 (1873).

[14] W. N. Hartley, On the action of heat on solutions of salts of chromium. Chem. News **65.** p. 15–16 (1892).

[15] W. N. Hartley, The action of heat on the absorption spectra and chemical constitution of saline solutions. Dublin Trans. (2) **7.** p. 253–312 (1900).

[16] J. M. Hiebendaal, Onderzoek over eenige absorptiespectra. Academ. Proefschrift, Utrecht 1873.

[17] O. Knoblauch, Absorptionsspectralanalyse sehr verdünnter Lösungen. Wiedem. Ann. **43.** p. 738–783 (1891).

[18] W. Lapraik, Ueber die Absorptionsspectra einiger Chromverbindungen. J. f. pract. Chem. (2) **47.** p. 305–342 (1893).

[19] G. D. Liveing and J. Dewar, Notes on the absorption of ultraviolet rays by various substances. Proc. Roy. Soc. **35.** p. 71–74 (1883).

[20] G. Magnanini e T. Bentivoglio, Intorno allo spettro di assorbimento delle soluzioni di alcuni cromoossalati della seria bleu. Rendic. Acc. Lincei (5) **2.** 2. p. 17–23 (1893).

[21] G. Magnanini, Intorno allo spettro di assorbimento di alcuni cromosolfocianati. Gazz. chim. Ital. **25,** II. p. 373–379 (1895).

[22] F. Melde, Ueber Absorption des Lichtes durch Gemische von farbigen Flüssigkeiten. Pogg. Ann. **124.** p. 91–93 (1865).

[23] H. Moissan, Sur le chromocyanure de potassium. C. R. **93.** p. 1079–1081 (1881).

[24] J. Müller, Prismatische Zerlegung der Farben verschiedener Flüssigkeiten. Pogg. Ann. **72.** p. 76–82 (1847).

[25] J. Müller, Ueber die natürlichen Farben durchsichtiger Körper. Pogg. Ann. **79.** p. 344–350 (1850).

[26] C. Pulfrich, Photometrische Untersuchungen über Absorption des Lichtes in anisotropen Medien. Zs. f. Kryst. **6.** p. 142–159 (1882).

[27] A. Recoura, Sur les états isomériques du sesquichlorure de chrome, sesquichlorure vert. C. R. **102**. p. 515—518 (1886).

[28] A. Recoura, Action de la chaleur sur les dissolutions des sels de sesquioxyde de chrome. Sels verts de chrome. C. R. **112**. p. 1439—1442 (1891).

[29] G. B. Rizzo, Sulle proprietà delle linee e delle bande negli spettri d'assorbimento. Nuovo Cim. (3) **35**. p. 132—136 (1894).

[30] P. Sabatier, Spectres d'absorption des chromates alcalins et de l'acide chromique. C. R. **103**. p. 49—52 (1886); J. d. phys. (2) **6**. p. 312—320 (1887).

[31] C. A. Schunck, Quantitative investigation of the absorption spectrum of the blue potassium chromium oxalate. Chem. News **51**. p. 152—153 (1885).

[32] H. Settegast, Beiträge zur quantitativen Spectralanalyse. Wiedem. Ann. **7**. p. 242—271 (1879).

[33] C. Piazzi Smyth, Colour, in practical astronomy, spectroscopically examined. Edinb. Trans. **28**, III. p. 779—843 (1879).

[34] J. L. Soret, Recherches sur l'absorption des rayons ultra-violets par diverses substances. Arch. sc. phys. et nat. (2) **61**. p. 322—359 (1878).

[35] J. L. Soret, Recherches sur l'absorption des rayons ultra-violets par diverses substances. Arch. sc. phys. et nat. (2) **63**. p. 89—112 (1878).

[36] H. F. Talbot, Facts relating to optical science. Phil. Mag. (3) **4**. p. 112—114 (1834).

[37] H. M. Vernon, On the dissociation of electrolytes in solution as shown by colorimetric determinations. Chem. News **66**. p. 104—105, 114—115, 141—144, 152—154 (1892).

[38] K. Vierordt, Zur quantitativen Spectralanalyse. Ber. chem. Ges. **5**. p. 34—38 (1872).

[39] K. Vierordt, Die Anwendung des Spectralapparates zur Photometrie ... Tübingen bei H. Laupp. 1873. 169 pp.

[40] H. W. Vogel, Ueber die Verschiedenheit der Absorptionsspectra eines und desselben Stoffes. Ber. chem. Ges. **11**. p. 913—920, 1363—1371 (1878); Berl. Monatsber. 1878. p. 409—431.

[41] E. Wiedemann, Untersuchungen über die Natur der Spectra. Wiedem. Ann. **5**. p. 500—524 (1878).

[42] Cl. Zimmermann[1]), Untersuchungen über das Uran. Liebigs Ann. d. Chem. **213**. p. 285—329 (1882).

Ausser den hier angeführten Publicationen finden sich noch zerstreut einzelne Bemerkungen, z. B. über den Dichroismus von Chromsalzen von Haidinger und Grailich, und Anderes; eine Dissertation von Th. Erhard, Leipzig 1875, welche speciell die Absorptionsspectra einiger Chromsalze behandelt, habe ich mir nicht verschaffen können.

Trotz der reichhaltigen Litteratur ist die Kenntniss dieser Spectra noch sehr gering. Die Beobachtungen beschränken sich fast ausschliesslich auf das sichtbare Spectrum, sie sind meist mit ganz ungenügender Angabe der Wellenlängen gemacht, ohne genauere Angabe der Concentration oder Schichtdicke, ohne wirkliche Messung der Absorption. Meist ist nur eine kleine Zeichnung des Spectrums gegeben, die Angaben der verschiedenen Beobachter sind ausserordentlich verschieden. Ich will im Folgenden die Angaben für die einzelnen Salze zusammenstellen.

293. 1. Chromchlorid, Cr_2Cl_6. Nach Hartley [15] giebt es wenigstens 3 Chloride: ein lila gefärbtes, in Wasser unlösliches Anhydrid, welches aber langsam Wasser aufnimmt, dann mit grüner Farbe löslich ist. Von diesem

1) Zimmermann giebt seine Resultate nur durch eine Zeichnung, in welcher aber, wie schon H. W. Vogel bemerkt, die Normalen zweifellos falsch gezeichnet sind, so dass die Angaben nicht zu verwerthen sind.

grünen Salz sollen aber zwei Modificationen vorkommen, deren eine durch Ammoniumoxalat fällbar ist, die andere nicht. Letzteres zeigt in dünner Schicht nach Hartley [15] bei 20° continuirliche Absorption bis 721 und von 500 an, dazwischen zwei Banden: 701—685 und 673—538. Bei 100° ist die Flüssigkeit fast undurchsichtig.

Nach Lapraik [18] sind die Grenzen 717 und 472, dazwischen Bänder 701—689 und 653—619—550 (der erste Theil schwach).

Nach Formánek [9] ist einseitige Absorption von 500 an vorhanden, ferner Absorptionsstreifen bei 6862, 6183 und 625—590—560, der erste Teil stärker. Die Lösung in Salzsäure soll nur Roth, Blau und Violett absorbiren.

Nach Knoblauch [17] ist continuirliche Absorption von 433 an sichtbar, dann ein Hauptstreifen von 616—558 mit Abschattirungen im Streifen; in viel verdünnterer Lösung sind die Zahlen 462 und 609—564.

Nach Hiebendaal [16] liegt bei 17 mm dicker Schicht der Streif 688—527, Absorption von 482 an, bei 10 mm Schicht: 673(?), 637—559 und von 472 an, bei 3 mm: 613—562 und von 431 an. — In Alcohol ist continuirliche Absorption bis 613 und von 498 an sichtbar.

Nach Soret [35] ist die Lösung durchsichtig zwischen 361 und 320, am besten bei 340.

Vogel [40] giebt eine kleine Zeichnung. Nach Étard [8] zeigt das Anhydrid keine Banden. Die grüne Lösung soll nach Recoura [27] sich beim Stehen in violette umwandeln.

294. 2. Chromsäure, CrO_3. Eine kleine Zeichnung giebt Gladstone [11]. Nach Hiebendaal [16] wird Grün und Blau absorbirt, nach Étard [8] ist ein Streif bei 687—680 sichtbar. Settegast [32] bestimmt photometrisch die Absorption, Sabatier [30] untersucht die Lösung colorimetrisch.

295. 3. Chromsaures Kali, K_2CrO_4. Die Lösung absorbirt nur das blaue und violette Licht; beim Verdünnen rückt die Absorption mehr nach Roth. So beginnt sie nach Knoblauch [17] in concentrirter Lösung bei 490, in verdünnter bei 510; ähnliche Angaben macht Boehlendorff [3]. Nach Hiebendaal [16] beginnt die Absorption in dicker Schicht bei 505, in dünner bei 477. Vierordt [39] und Settegast [32] photometriren das Spectrum, Sabatier [30] untersucht es colorimetrisch. Nach Becquerel [2] ist die Lösung im Ultraroth ganz durchsichtig.

Nach Soret [34] liegen bei etwa 330—300 und 240—220 Stellen grösserer Durchlässigkeit.

Das Spectrum des chromsauren Ammonium bespricht Brewster [6], solche von chromsauren Metallsalzen Gladstone [12].

296. 4. Kaliumbichromat, $K_2Cr_2O_7$. Die Lösungen sind ähnlich den vorigen (Formánek [9]), indem Blau und Violett absorbirt wird; aber mit wachsender Verdünnung zieht sich die Absorption nach kürzeren Wellen zurück. So beginnt nach Knoblauch [17] in concentrirter Lösung die Absorption bei

520, ist vollständig bei 491, während für verdünnte Lösung die Zahlen 507 und 481 sind. Nach Boehlendorff [3] ist die Grenze etwa 500, nach Hiebendahl [16] 525. — Bremer [1], Vierordt [39], Settegast [32] messen photometrisch, Sabatier [30] colorimetrisch. Melde [22] und Müller [24] geben eine Zeichnung, auch bei Smyth [33] findet man eine solche.

Etwas stärker absorbirt nach Hiebendaal [16] das Chlorkaliumbichromat.

297. 5. **Chromsulfat,** $Cr_2(SO_4)_3 + nH_2O$. Das Salz kann blau-violett oder grün sein; im ersten Fall enthält es nach Hartley [15] 15 Moleceln Wasser, im zweiten nur 5: vom grünen Salz existiren zwei Modificationen.

Das violette Salz absorbirt nach Hartley bis 691 und von 475 an; dazwischen liegt ein Absorptionsband, 610—566 bei 20°; bei 100° liegt das Band bei 627—573, und gleichzeitig ist die Lösung grün geworden. Nach Knoblauch ist das Band 609—553, in verdünnterer Lösung 603—562, die violette Grenze des Spectrums 418 resp. 430.

Mit diesen Angaben stimmen andere sehr schlecht überein. Boehlendorff [3] findet nämlich ausser dem obigen Streif im Gelben noch zwei bei 6875 und 6181. Hiebendaal [16] giebt für den Streif im Gelb: 639—535 resp. 613—553 in verdünnter Lösung, für die violette Grenze 457 resp. 435, ausserdem einen Streif im Roth bei 667—662 resp. 665. Étard [8] giebt nur zwei Banden, 678—670 und viel schwächer 654—633, an; bei Zusatz eines Arseniates werde die Lösung grün, das erste Band rücke dabei auf 687—680. Hiebendaal [16] erwähnt noch, dass bei Zusatz von Chlorammonium ein anderes Spectrum entstehe, mit Banden 700—671 und 660—556.

Ueber das grüne Sulfat liegen nur Angaben von Hartley [15] vor: die gewöhnliche Lösung lässt nur 520—465 durch; doch existirt eine grüne Modification, deren Spectrum bei 662 beginnt, bei 412 endet, einen Streif von 575—526 zeigt.

Das Salz ist zuerst von Talbot [36] untersucht; auch bei Brewster [6] und Vernon [37] findet man Angaben darüber.

298. 6. **Chromnitrat,** $Cr_2(NO_3)_6 + nH_2O$. Auch hier scheinen verschiedene Modificationen zu existiren; es giebt nach Hartley [15] zwei violette Nitrate, deren Absorptionsband bei 588—557 resp. bei 565—507 liegt. Beim Erhitzen verwandelt sich die Farbe in grün, indem das Roth nun auch absorbirt wird. Nach Knoblauch [17] liegt ein Schatten bei 667, dann folgt ein Band 616—577 mit anschliessendem Halbschatten, Absorption von 513 an. Bei Verdünnung rückt das Band nach 618—592. Nach Hiebendaal [16] zeigt die Lösung in Wasser ein Band 613—532, Absorption von 454 an; Zusatz von Chlorammonium schwächt das Band, erzeugt einen Streif bei 637; in Alcohol ist der Streif 637 und ein Band 655—535 mit Maximum 613—550 sichtbar, Absorption von 460 an. Étard giebt Bänder bei 678—670 und 654—633.

Die Angaben von Knoblauch und Hiebendaal passen gar nicht zu

denen von Hartley, wohl aber zu dessen Beschreibung des Spectrums von salpetersaurem Chromoxyd, welches ein Band 627—557 besitzt.

299. 7. **Chromacetat,** $Cr_2(C_2H_3O_2)_6 + 2H_2O$. Sehr ausführliche Angaben macht Hiebendaal [16], welche aber nicht mit seiner Zeichnung übereinstimmen. Eine Lösung von 0.6 g in 10 cm^3 Wasser soll zeigen

bei 17 mm Schicht: 712—703, 671—469, 457 bis Ende.
„ 10 „ „ : 712—703, 688—522, 487 bis Ende.
„ 3 „ „ : 712—682, 662—640, 613—532, 460 bis Ende.

Diese dritte Angabe scheint unmöglich. Hiebendaal beschreibt auch die Spectra, welche durch Zusatz von Chlorkalium, Chlorammonium, Magnesiumsulfat entstehen, ebenso das der Lösung in Alcohol.

Nach Knoblauch [17] wird das Roth absorbirt mit einem Halbschatten bis 680; dann folgt ein Band 596—537 und schwache Absorption im Violett. Beim Stehen der Lösung verschwinde das Spectrum. Nach Boehlendorff [3] hat das Spectrum drei schmale Streifen bei 700, 672—666.7, 651—648 und ein breites Band mit dem Maximum bei 602, schwache Absorption im Violett. Beim Verdünnen bleibt nur das breite Band mit der Mitte 560, es tritt Absorption im Violett auf.

300. 8. **Chromoxalat,** $Cr_2(C_2O_4)_3 + nH_2O$. Nach Lapraik [18] beginnt das Spectrum bei 714; dann hat man Bänder bei 704—689, 653, 610—503. Absorption von 471 an. Mit Ueberschuss von Oxalsäure beginnt das Spectrum bei 800, zeigt Streifen bei 710, 701, 695, 681, 663, 650—505, endet bei 471.

Nach Knoblauch [17] wird das Roth absorbirt, das Violett von 447 an. Dazwischen liegt ein Band 618—531 mit dem Maximum 603—517.

Nach Boehlendorff [3] finden sich zwei Bänder: 690.5—680, das zweite mit Maximum bei 5892. Beim Verdünnen rückt es auf 519, resp. 511 und dabei tritt auch Absorption im Violett auf.

Nach Hartley [15] liegt ein Band bei 706—685. Bei 100° wird von 711 an alles absorbirt.

301. 9. **Oxalsaure Doppelsalze.** Das rothe oxalsaure Chromoxyd-Kali [$K_2Cr_2(C_2O_4)_4 + 10H_2O$] ist zuerst von Brewster [5] spectroscopisch untersucht und wird oft »Brewstersches Salz« genannt. Nach Brewster absorbirt eine dünne Schicht nur Gelb von kürzerer Wellenlänge als D; mit wachsender Dicke wird auch Violett, Orange und Grün absorbirt, so dass nur Roth und Blaugrün übrig bleiben; dann geht nur Roth und das Blau bei F, schliesslich nur Roth hindurch; gleichzeitig entsteht eine sehr scharfe Absorptionslinie zwischen B und a. Auch Müller [25] beobachtet das Spectrum; ebenso Smyth [33].

Nach Boehlendorff [3] hat man einen Streif bei 697 und ein breites Band mit Maximum bei 5892; nach Knoblauch [17] liegt der Streif bei 704, das Band 616—537, volle Absorption beginnt bei 448.

Rizzo [29] untersucht eine Lösung in Glycerin bei verschiedenen Temperaturen und giebt folgende Tabelle:

Temperatur	16°	98°	131°	180°
Ende des 1. Bandes	715	720	724	728
Scharfe Linie	704	704	704	704
Beginn des 2. Bandes	665	669	671	672
Maximum des 2. Bandes	590	596	600	604
Ende des 2. Bandes	505	515	521	526
Beginn des 3. Bandes	478	479	481	482

Bei niedriger Temperatur sei noch ein schwacher Schatten sichtbar bei 702, ein anderer bei 675—671, aber sie verschwinden bei etwa 100°. Während also die Bänder sich mit der Temperatur verschieben, bleibt die Linie an ihrer Stelle. Die Constanz dieser Linie geht noch weiter; sie zeigt sich bei vielen Chromsalzen, immer an genau derselben Stelle, wie auch sonst das übrige Spectrum beschaffen sein mag (Wiedemann [41]).

Nach Lapraik [18] ist das Spectrum identisch mit dem des Chromoxalates mit Ueberschuss von Oxalsäure; es sollen also Bänder bei 710, 704, 695, 681, 663, 633—502 vorhanden sein, bei 467 Absorption des Violett beginnen. — Nach Hartley [15] ist das Spectrum verdunkelt bis 710; dann folgen zwei scharfe Bänder bei 694 und 685, ein breites Band 633—478, die Endabsorption beginnt bei 464. Bei 100° aber wird das Roth absorbirt bis 673, das Violett von 464 an; dazwischen liegt ein Band 588—537.

Das feste Salz ist dichroitisch, lässt in verschiedenen Richtungen blaues resp. rothes Licht durch (Brewster, Lapraik u. A.).

Neben dem rothen existirt noch ein blaues Salz, welches nach Hartley [13, 15] die Zusammensetzung $K_6Cr_2(C_2O_4)_6 + 6H_2O$ hat. Es lässt nach Hartley Licht zwischen 673 und 481 durch, in welchem Bereich noch der Absorptionsstreif 627—497 liegt, der sich bei 100° nach 631—503 verschiebt. Étard [8] dagegen sagt, es werde das Roth zwischen 736—680 durchgelassen; in diesem Bereich aber liege ein dunkles Band bei 700—693. Bei Verbreiterung des Spaltes verschwinde dies Band, dafür werde ein anderes 732—729 sichtbar.

Schunck [31] giebt eine Zeichnung der Absorptionscurve nach Art der Hartleyschen Curven.

Es sind noch zahlreiche andere Doppelsalze untersucht; so von Lapraik [18] das Silber-, Baryum-, Ammonium-Chromoxalat, deren Spectra mit dem des Kaliumchromoxalates identisch seien. Magnanini und Bentivoglio [20] untersuchen auch das Na-Doppelsalz, finden ebenfalls Identität der Spectra, auch in concentrirtester Lösung, während Ostwald (Zs. f. physik. Chem. **9**. p. 579—602 [1892]) das gleiche für sehr verdünnte Lösungen bemerkt und daraus auf Absorption durch Jonen geschlossen hatte.

Boehlendorff [3] dagegen beschreibt das Spectrum des Ammoniumchromoxalates als ganz verschieden von dem des Kalidoppelsalzes. Auch Pulfrich [26] beschäftigt sich mit diesem Salz.

Ein Kalium-Calcium-Chromoxalat beschreibt Hartley [13].

302. 10. **Chromalaun.** Von den Chromalaunen ist namentlich das Kali-

salz vielfach untersucht und sein Spectrum beschrieben, aber auch hier sucht man vergebens nach Uebereinstimmung. — Die Lösung des Kalisalzes ist violett, wird aber beim Erhitzen grün. Für die violette Lösung finden sich folgende Angaben: Nach Formánek [9] liegt ein schwacher Absorptionsstreif bei 671.8, ein stärkerer zwischen 610 und 540 mit dem Maximum bei 578; bei 470 beginnt wachsende Absorption der kurzen Wellen. Nach Hiebendaal [16] liegt ein schwacher Streif bei 658, ein stärkeres Band 590—535. — Nach Étard [8] liegen die Banden 678—670 und 651—633. — Knoblauch [17] giebt einen Streifen zwischen 610 und 558 an, indessen stimmt damit die Zeichnung nicht überein. Boehlendorff [3] giebt einen Streif bei 672, einen zweifelhaften bei 640, dann ein Band 609—568, welches zu beiden Seiten noch Schatten hat; die Absorption im Violett beginne bei etwa 450. Nach Hartley tritt gar kein Absorptionsband auf, sondern das Licht wird zwischen 685 und 470 durchgelassen. — Vierordt photometrirt das Spectrum, giebt das Band bei 6127—5581. — Vogel[1]) giebt eine kleine Zeichnung für das feste Salz und die Lösung; beide Spectra sind wesentlich verschieden. In der Lösung wird ein scharfer Streif bei 665, ein schwächerer auf C (656) angegeben, daneben ein breites Band mit Maximum bei 589, und wachsende Absorption von 486 an. Im festen Salz fehlt der erste Streif, das Band liegt viel weiter nach Roth.

Nach Liveing und Dewar [19] werden die Wellenlängen 327—283 durchgelassen.

Der grüne Chromalaun giebt nach Formáneks Beschreibung und Zeichnung einen schwachen Streif bei 6810, einen zweiten bei 640, der verbunden ist mit dem breiten Band, welches bis 540 reicht, sein Maximum bei 591 hat. Die violette Absorption beginnt bei 480. — Nach Boehlendorff [3] soll nur Absorption des violetten Endes vorhanden sein. — Nach Hiebendaal zeigt sich in dicker Schicht ein Band zwischen 660 und 523, Absorption von 469 an; in dünnerer Schicht 673—667, 632—544, Grenze 457; in noch dünnerer 613—535, Grenze 420. Hartley giebt ein Band 627—543, Absorption von 503 an. Vogel giebt einen schmalen Streif bei 686, ein Band zwischen 656 bis 530, Absorption von 486 an. Das feste Salz giebt wieder ein ganz anderes Spectrum, ebenso seine Lösung in Alcohol.

Für den Ammoniumalaun finden sich Angaben bei Hiebendaal.

303. 11. **Andere Salze.** Das gelbe Chromocyanür untersucht Moissan; es absorbirt Violett, theilweise Blau, zeigt drei deutliche Banden im Grün. Magnanini [21] untersucht die sulfocyansauren Doppelsalze von Cr und K und Na, welche verdünnt und concentrirt identische Spectra geben. Ferner erwähnt er, dass die grünen Salze CrF_3, $CrCl_3$, $^1/_2Cr_2(SO_4)_3$ ganz verschiedene Spectra zeigen.

Endlich hat Lapraik eine sehr grosse Anzahl organischer Chromsalze

1) Man vergleiche auch: H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse irdischer Stoffe. Berlin bei Oppenheim 1889.

untersucht. Sie zeigen meist ähnliche Spectra mit Bändern bei etwa 725—715, 705, 690, 676—668, 655—544, doch muss ich wegen der vielen Details auf die Originalarbeit verweisen.

2. Cobaltsalze.

304. Auch die Salze des Co sind ausgezeichnet durch characteristische Absorptionsstreifen und durch merkwürdige Farbenwechsel. Auch bei ihnen ist trotz zahlreicher Untersuchungen die Kenntniss der Spectra sehr gering, so dass es unmöglich ist, sich aus den Angaben z. B. ein Bild des Absorptionsspectrums des Chlorides zu bilden. Die chemischen Fragen sind ebenso wenig erledigt, aber auf sie kann ich natürlich hier nicht eingehen.[1]) Es folge zunächst wieder ein Verzeichniss der wichtigsten Litteratur.

[1] W. de W. Abney and Festing, Absorption-spectra thermograms. Proc. Roy. Soc. **38**. p. 77—83 (1885).

[2] J. Bersch, Ueber das Verhalten des Cobaltchlorürs zum Wasser und die Farbenänderungen der Cobaltoxydulsalze in der Wärme. Wien. Ber. **56**, II. p. 724—729 (1867).

[3] W. Boehlendorff, Studien zur Absorptionsspectralanalyse. Inaug.-Dissert. Erlangen 1890.

[4] D. Brewster, On the connexion between the phaenomena of the absorption of light, and the colours of thin plates. Phil. Mag. (3) **21**. p. 208—217 (1842).

[5] D. Brewster, On the action of various coloured bodies on the spectrum. Phil. Mag. (4) **24**. p. 441—447 (1862).

[6] J. Conroy, On the change in the absorption-spectrum of cobalt-glas produced by heat. Phil. Mag. (5) **31**. p. 317—320 (1891).

[7] A. Étard, Sur l'origine moleculaire des bandes d'absorption des sels de cobalt et de chrome. C. R. **120**. p. 1057—1060 (1895).

[8] J. Formánek, Die qualitative Spectralanalyse anorganischer Körper. Berlin bei Mückenberger, 1900.

[9] J. B. Hannay and J. Hogarth, On the solubility of solids in gases. Proc. Roy. Soc. **30**. p. 178—188 (1880).

[10] W. N. Hartley, Preliminary notice of experiments concerning the chemical constitution of saline solutions. Proc. Roy. Soc. **22**. p. 241—243 (1874).

[11] W. N. Hartley, The action of heat on the absorption spectra and chemical constitution of saline solutions. Dublin. Trans. (2) **7**. p. 253—312 (1900).

[12] W. N. Hartley, The absorption spectra of metallic nitrates. Trans. chem. soc. **83**. p. 221—246 (1903).

[13] W. N. Hartley, Colour changes observed in solutions of cobalt chloride. Chem News. **87**. p. 115 (1903).

[14] J. M. Hiebendaal, Onderzoek over eenige Absorptiespectra. Academ. Proefschr. Utrecht 1873.

[15] C. Kubierschky, Ueber die Thiophosphorsäuren. J. f. pract. Chem. (2) **31**. p. 93—111 (1885).

[16] G. B. Rizzo, Variazioni prodotte dal calore in alcuni spettri d'assorbimento. Atti di Torino **26**. p. 632—638 (1891).

1) Nach den meisten Autoren wird der Farbenwechsel von Roth zu Blau erklärt durch die Bildung verschiedener Hydrate, während andere an isomere Modificationen oder Bildung von Doppelsalzen denken. Nach Ostwald soll das Co-Kathion roth, das unzerlegte Salzmolecel blau sein. Eine Zusammenstellung der verschiedenen Ansichten und der Litteratur findet man bei F. G. Donnan and H. Bassett jun., The colour changes exhibited by the chlorides of cobalt and some other metals, from the standpoint of the theory of electroaffinity. J. chem soc. **81**. p. 939—956 (1902). Diese Autoren meinen, die blaue Farbe entspreche complexen Anionen, $CoCl_3$ oder $CoCl_4$.

[17] W. J. Russell, On the absorption spectra of cobalt salts. Proc. Roy. Soc. **31**. p. 51—54 (1880); Proc. Roy. Soc. **32**. p. 258—272 (1881).

[18] W. J. Russell and J. Orsman jun., The relation of cobalt to iron as indicated by absorption spectra. Chem. News **59**. p. 93—94 (1889).

[19] C. P. Smyth, Colour, in practical astronomy, spectroscopically examined. Trans. Roy. Soc. Edinb. **28**, III. p. 779—843 (1879).

[20] H. W. Vogel, Ueber die Absorptionsspectren einiger Salze der Metalle der Eisengruppe und ihre Anwendung in der Analyse. Ber. chem. Ges. **8**. p. 1533—1540 (1875).

[21] H. W. Vogel, Ueber die Verschiedenheit der Absorptionsspectra eines und desselben Stoffes. Ber. chem. Ges. **11**. p. 913—920, 1363—1371 (1878); Berl. Mon. Ber. 1878. p. 409—431.

[22] H. W. Vogel, Spectroscopische Notizen. Ber. chem. Ges. **12**. p. 2313—2316 (1879).

[23] C. H. Wolff, Quantitative Spectralanalyse. Zs. f. analyt. Chem. **18**. p. 38—49 (1879).

305. 1. **Cobaltchlorid.** Das gewöhnliche Cobaltchlorid ist ein rothes Salz, welches bei Erwärmen oder bei Zusatz Wasser-entziehender Körper blaue Farbe annimmt, weil, nach den meisten Autoren, aq abgespalten wird. Es scheint, als ob mehrere Hydrate existiren. Das wasserfreie geschmolzene Salz zeigt nach Russell folgendes Absorptionsspectrum: Absorption im Roth bis 656, Band 630—578, Band 541—522. Absorption von 507 an. Das gewöhnliche Salz enthält 6 aq, zeigt Absorption bis 672, die Bänder 590—519, 503—489. Beim Erhitzen wird es blau und zeigt dann das Spectrum des wasserfreien Salzes.

Nach Boehlendorff hat das gewöhnliche Salz drei Bänder: 584—525, 512—507, 502—494.

Die rothe Lösung in Wasser zeigt nach Boehlendorff einen zweifelhaften Streifen bei 640, der in der schwachen Absorption des Roth bis 636 liegt, ferner zwei Streifen bei 623 und 608. Damit stimmt die Angabe von Russell für ganz concentrirte Lösung: Absorption bis 652, Bänder bei 625 und 610; dagegen soll eine sehr verdünnte Lösung ein anderes Spectrum geben: Absorption bis 720, Band 550—485. Wenn die verdünnte Lösung mit Wasserentziehenden Mitteln gemischt oder erhitzt wird, soll das erste Spectrum erscheinen. Dagegen giebt Boehlendorff an, bei Erhitzen seien drei Banden sichtbar: 710—688, 662—656, 622—607. Ungefähr stimmt damit eine Zeichnung von Vogel (Lehrbuch p. 267).

Sehr ausführliche Angaben macht Hartley [11] für verschieden dicke Schichten und verschiedene Temperaturen. Eine gesättigte Lösung bei 20° zeigt je nach der Dicke ein Absorptionsband 612 bis 413, oder vier Bänder: 653—642, 642—627, 627—612, 580—450. Weitere Details, die Veränderung des Spectrums mit der Temperatur bis 93°, und die schönen Abbildungen des Spectrums bei diesen Temperaturen sehe man im Original nach. Die Lösung ändert sich von Roth durch Purpur nach Blau, lässt schliesslich nur eine Spur Licht bei D und die kürzeren Wellenlängen von etwa F ½ G an hindurch.

Die Lösung in Salzsäure ist indigoblau nach Böhlendorff. Sie zeigt Absorption bis 768, Streifen bei 710—688, 675—653, eine Linie bei 640, Streifen bei 626—617, 607, einen Schatten bei 561—498. Sehr ähnlich ist die Beschreibung von Russell: die Absorption im Roth reicht bis 651, doch sieht man darin zwei Stellen stärkerer Absorption bei 696—675 und 666—651, ferner

Streifen bei 631—622 und 611—609; bei dickerer Schicht wird alles bis 600 absorbirt, man erkennt dann aber noch einen Streif bei 540—525. — Hartley hat offenbar starke Concentration benutzt, denn er giebt an, die Absorption des Roth endige bei 595, dann sei ein Streif bei 562—503 sichtbar.

Dasselbe Spectrum tritt nach Russell auf bei Lösungen in wasserfreiem Alcohol, Aethern, Glycerin, nur dass in letzterem die Banden nach Roth verschoben sind. Die Lösung in Alcohol zeige freilich bei abnehmender Concentration noch zwei andere Spectra, dessen Beschreibung ich aber hier nicht gebe. Nach Boehlendorff ist das Spectrum aber etwas verschieden: Absorption bis 768, Band 710—657, Linie 640, Schatten 625—617, Linie 607. Hartley giebt eine Zeichnung des Spectrums, nach der es vollkommen verschieden von dem in HCl ist. Hartley giebt für die Lösung in Glycerin drei Bänder: 696—653, 627—608, etwa 589 bis nach F (468). Die Lösung hat Purpurfarbe.

Ebenso sieht nach Hartley die wässrige Lösung nach Zusatz von Calciumchloridlösung aus; das Spectrum zeigt dann die Banden: 691—659, 627—604, 560—479.

Russell beschreibt und zeichnet noch die Spectra, welche sichtbar sind, wenn man wasserfreies Cobaltchlorid mit Kaliumchlorid, oder mit Na-, Amm-, Zn-Chlorid zusammenschmilzt. Im ersten Fall ist das Spectrum identisch mit dem der Lösung in HCl, in den andern sehr ähnlich, wenn auch die Bänder etwas andere Lage haben.

306. 2. Cobaltchlorür. Das rosenrothe Salz absorbirt fest nach Vogel (Lehrbuch) das Roth bis 656, schwächer 590—486, von 460 an. — In Wasser gelöst zeigt das Salz schwächere Absorption im Roth, das Band liegt 570—450, die Endabsorption beginnt bei 410. Beim Erhitzen wird die Farbe violett, das Spectrum ähnlich dem des Chlorides.

Nach Hiebendaal liegt das Band bei 570—485.

Complicirter ist das Spectrum nach Formánek: ausser dem starken Bande 550—495 mit dem Maximum bei 5165 sind noch zwei schwache Streifen bei 4795 und 4610 vorhanden.

In Alcohol ist die Lösung himmelblau und zeigt nach Vogel zwei Bänder: 700—630, bei welchem man aber erkennt, dass es aus zwei benachbarten besteht, und 610—585; in concentrirterer Lösung erscheint noch ein drittes Band, welches bei 545 beginnt. — Nach Formánek sind Banden bei: 685—632 die stärkste von allen, dann 6245, 6058, 5906, 5720, 5265, 5150. In verdünnterer Lösung ist 685—645, Maximum 6655, ferner 6245, 6058, 5720 zu sehen.

Ganz abweichend von diesen Angaben sagt Étard, das Chlorür zeige deutlich eine Bande 667—642.

Die Lösung in Alcohol zeigt nach Formánek volle Absorption des rothen Endes bis 570, welche dann bis 560 abfällt; dann folgen Streifen bei 5495, 530, 5011, 4885, 4510, 4418, dann wachsende Absorption von 430 an. Verdünnt man die Lösung, so zerfällt die Absorption im Roth in folgende Streifen: 6937, 6607, 6415, 6235, 6081; die übrigen Streifen sind verschwunden. — Nach

Étard wird die mit Salzsäure versetzte wässrige Lösung beim Erhitzen blau es tritt neben der früheren Absorption 667 642 noch die neue 687 680 und zwei Linien 628 und 613 auf.

307. 3. **Cobaltbromid.** Die Lösung in Wasser soll nach Boehlendorff zeigen: Bänder bei 656, 640, 536—491. — Dagegen giebt Hartley nur ein Band bei 631—598 und Absorption der kürzeren Wellen von 512 an. - Russell findet für das feste wasserfreie Salz: Absorption bis 676, Bänder 651—605 und 572 555, welche durch einen Schatten verbunden sind, Absorption von 511 an.

Die Lösung in Alcohol ist blau, zeigt nach Boehlendorff Absorption bis 686, Banden bei 667—652, 640 634, 611 604. Hartley dagegen giebt ein Band 631—598 und Absorption von 512 an; die Lösung in Glycerin schwächt das Roth bis 721 wenig, mehr bis 685, dann folgt ein schwacher Streif 685—536. Absorption von 473 an. Russell beschreibt noch das Spectrum des zusammengeschmolzenen Co- und K-Bromides.

308. 4. **Cobaltjodid.** Nach Hartley giebt es zwei Hydrate, ein braunes mit 6 aq, welches Licht bei 627—536 durchlässt, in alcoholischer Lösung bei 581—536, und ein grünes, welches bei 588 durchlässt. Russell beschreibt die Mischung des Co- und K-Jodides: es absorbirt bis 672, doch erkennt man darin einen Streifen bei 701—690.

5. **Cobaltsulfat.** Nach Hiebendaal liegt ein Band bei 570—481, die kürzeren Wellen sind stark geschwächt; beim Erhitzen entstehen Streifen bei 615 und 596, das Band liegt bei 567—485, die Endabsorption beginnt bei 460. Étard findet ein Band bei 654—650. — Nach Hartley liegt das Band bei 549—473.

6. **Cobaltrhodanid.** Die Ueberführung des Cobalts in Rhodanid ist als Reaction für Auffindung des Co von Wolff und Vogel vorgeschlagen. Das Rhodanid hat ein characteristisches Absorptionsspectrum, welches nach Vogel in Aether ein Band bei 687—590 und ein zweites bei 578 zeigt. — Nach Formánek sieht man in concentrirter Lösung das Band 670—560, welches bei Verdünnung zerfällt in: Band 635—618 mit vorgelagertem Schatten von 660 an, Maximum bei 6260; Streifen bei 6050, 5807, 5655.

309. 7. **Andere Salze.** Vogel [20] giebt für das Hydroxyd: Absorption bis 700, Banden 660—630, 605—570, 545—?.

Das Spectrum des Oxydes beschreibt Russell: Absorption bis 675, Bänder 665—638, 600—585, Absorption von 550 an, die vielleicht mit einem Band beginnt. Bei dickeren Schichten fliessen die beiden Bänder zusammen. Es ist offenbar dasselbe Spectrum, welches Vogel für das Hydroxyd giebt.

Boehlendorff untersucht noch das Cobaltoxydulkalisulfat, welches nur Absorption von 530—480 zeigt.

Kubierschky zeichnet die Spectra des Mono-, Di-, Tri-Thiophosphates von Co. Danach hat ersteres zwei Bänder, auf B und bei C½ D, keine Absorption im Blau und Violett. Die beiden andern Salze zeigen einen

treifen von B bis C, das zweite absorbirt Blau und Violett, das dritte auch och Grün.

310. 8. Cobaltglas. Sehr häufig ist das Cobaltglas untersucht, es giebt ach den meisten Autoren das Spectrum des Oxydes, resp. des Hydroxyds. o giebt Vogel an: Banden 670–640, 605—570, von 545 an. Russell sagt: .bsorption bis 691, Bänder 665–630, 600—581, 550—525. — Hartley bebachtet durch zwei Schichten sehr dunklen Glases; dabei sind die beiden rsten Bänder zusammengeflossen, so dass er sieht: Absorption bis 718, Bänder 65–581, 549—513, Absorption von 400 an. Die Temperatur soll keinen Einuss auf das Spectrum haben, selbst bis zum Glühen des Glases. Dem widerprechen Versuche von Conroy und Rizzo. Ersterer giebt für kaltes und eisses Glas:

700—636	712—655
608—580	608—583
565—?	558—?

Die Lage des ersten Bandes weicht von den übrigen Angaben wesentlich b. Rizzo giebt:

15°	300°	500°
687–638	690—618	692–646
603–578	611—580	613—580
552—?	563—?	565–?

Auch Smyth untersucht die Absorption durch 1 bis 4 Gläser.

Nach Abney und Festing absorbirt das Glas von 685 nach längeren Vellen immer schwächer, bis es bei 920 ganz durchsichtig ist. Dann beginnt vieder wachsende Absorption, die bei 1320 ihr Maximum erreicht, dann abimmt bis 1830, um wieder zu wachsen bis 2600. Diese Wellenlängen dürften .ber sehr unsicher sein. — Nach Nichols[1]) beginnt im Ultraroth ein Aborptionsband bei 862.

3. Eisensalze.

311. Die Eisensalze geben im Allgemeinen keine durch Banden ausgeeichnete Spectra, sondern die Oxydulsalze absorbiren schwach den rothen 'heil des Spectrums, die Oxydsalze den blauen und violetten; auch das Ferroyankalium absorbirt nur etwas Blau. Berliner Blau in Oxalsäure absorbirt tark das rothe Ende bis E.[2]).

Aber es giebt einzelne Eisenverbindungen, welche Banden zeigen. Rhodanisen in Aether oder Amylalcohol ist violett gefärbt und zeigt verdünnt ein reites Band von D bis F mit dem Maximum bei 516.[3])

Eisenchlorid in Alcohol zeigt nach Hiebendaal[4]) drei Bänder bei 680,

1) Nichols, Physic. Rev. **1**. p. 1–18 (1893).
2) Siehe z. B. J. Haerlin, Pogg. Ann. **118**. p. 70–78 (1863).
3) J. Formánek, Qualitative Spectralanalyse anorganischer Körper. Berlin 1900. p. 88. I. W. Vogel, Practische Spectralanalyse irdischer Stoffe. Berlin 1889. p. 252.
4) J. M. Hiebendaal, Onderzoek over eenige absorptiespectra. Academ. Proefschrift 1873.

620, 595, volle Absorption von etwa 555 an. Eisenbromid in Alcohol soll ein Band von 615—607 zeigen, salpetersaures Eisenoxydul ein Band bei 615—558, welches mit steigender Temperatur schmaler wird und nach Roth rückt, z. B. bei 80° zwischen 632 und 572 liegt.

Auch Russell und Orsman[1]) beschreiben das Absorptionsspectrum von Eisenchlorid in Alcohol. Dasselbe soll dem von Cobaltchlorid in Salzsäure sehr ähnlich sein. Die Zeichnung zeigt: Absorption bis 718, 710—680, 662—652, 631—620, 601—592, 550—520, 512—496, von 484 an, darin stärker 455—445 und von 443 an. — Gay[2]) sagt, wenn man in die Lösung irgend eines Eisenoxydulsalzes Stickstoffbioxyd einleite, entstehe zuerst Absorption am rothen und blauen Ende und ein Band 640—571; wird mehr Gas eingeleitet, so wird nur noch 708—668 durchgelassen, endlich verschwindet auch dieser Theil des Spectrums.

Nach Kubierschky[3]) zeigt Ferri-di-thiophosphat einen schwachen Streif auf D und Absorption von E an, das Tri-thiophosphat nur letztere Absorption. Eine irgend ein Thiophosphat und Schwefelalkali enthaltende Lösung wird bei Zusatz einer geringen Menge Eisenchlorid intensiv grün und zeigt dann ein starkes scharf begrenztes Band zwischen C und D, ein schwaches unscharfes von D ½ E bis b ½ F.

l. Mangansalze.

312. Zu den Mangansalzen habe ich folgende Litteraturangaben gefunden:

[1] H. Bremer, Einfluss der Temperatur gefärbter Lösungen auf die Absorptionsspectren derselben. Inaug.-Diss. Erlangen 1890 bei Neumann, Neudamm.

[2] C. Christiansen, Ueber die Messung des Brechungsverhältnisses gefärbter Flüssigkeiten. Wiedem. Ann. **19**. p. 256—267 (1883). Nach Overs. K. Danske Vid. Selsk. Forh. 1882. p. 217—250.

[3] J. Formánek, Die qualitative Spectralanalyse anorganischer Körper. Berlin bei Mückenberger. 1900.

[4] J. H. Gladstone, On the colour of salts in solution, each constituent of which is coloured. Phil. Mag. (4) **14**. p. 418—423 (1857).

[5] J. H. Gladstone, On the use of the prism in qualitative analysis. Quart. J. chem. soc. **10**. p. 79—91 (1858).

[6] W. N. Hartley, The action of heat on the absorption spectra and chemical constitution of saline solutions. Trans. Roy. Dublin soc. (2) **7**. p. 253—312 (1900).

[7] J. M. Hiebendaal, Onderzoek over eenige Absorptiespectra. Academ. Proefschrift. Utrecht 1873.

[8] F. Hoppe-Seyler, Ueber optische Unterscheidung der Manganoxyd- und der Uebermangansäure-Verbindungen. J. f. pract. Chem. **90**. p. 303—304 (1863).

[9] N. v. Klobukow, Zur Frage über den Zusammenhang zwischen Molecularstructur und Lichtabsorptionserscheinungen. J. f. pract. Chem. **140**. p. 122—125 (1885).

[10] G. Krüss, Titerstellung der Lösungen von Kaliumpermanganat. Ber. chem. Ges. **18**. p. 1580—1585 (1885).

[11] C. Kubierschky, Ueber die Thiophosphorsäuren. J. f. pract. Chem. **139**. p. 93—111 (1885).

1) W. J. Russell and J. Orsman, Chem. News **59**. p. 93—94 (1889).
2) J. Gay, Ann. chim. et phys. (6) **5**. p. 145—204 (1885).
3) C. Kubierschky, J. f. pract. Chem. (2) **31**. p. 93—111 (1885).

[12] Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux. Paris bei Gauthier-Villars 1874.

[13] H. Morton and Carrington Bolton, Investigation of the fluorescent and absorp- n spectra of the uranium salts. Chem. New. **28**. p. 115 (1873).

[14] J. Müller, Spectralia. Pogg. Ann. **128**. p. 335—336 (1866).

[15] C. Pulfrich, Photometrische Untersuchungen über Absorption des Lichtes in iso- open und anisotropen Medien. Wiedem. Ann. **14**. p. 177—218 (1881).

[16] R. Th. Simmler, Beiträge zur chemischen Analyse durch Spectralbeobachtungen. ahresber. d. bündnerischen naturf. Ges. 1860; Pogg. Ann. **115**. p. 242—266, 425—451 (1862).

[17] C. P. Smyth, Colour, in practical astronomy, spectroscopically examined. Trans. oy. Soc. Edinburgh **28**, III. p. 779—843 (1879).

[18] J. L. Soret, Recherches sur l'absorption des rayons ultraviolets par diverses sub- ances. Arch. sc. phys. et nat. (2) **61**. p. 322—359 (1878).

[19] K. Stöckl, Messungen über die Dispersion und Absorption von Lösungen anomal 'echender Substanzen bis zu grossen Verdünnungen. Inaug.-Diss. München 1900. Tübingen i Laupp.

[20] G. G. Stokes, The change of refrangibility of light. Phil. Trans. 1852, II. p. 463— i2, ibid. 1853, III. p. 385—396.

[21] G. G. Stokes, On the metallic reflexion exhibited by certain non metallic substances. hil. Mag. (4) **6**. p. 393—403 (1853).

[22] K. Vierordt, Die Anwendung des Spectralapparates zur Photometrie der Absorp- onsspectren und zur quantitativen chemischen Analyse. Tübingen bei H. Laupp. 1873, 4°. i9 pp.

[23] H. W. Vogel, Ueber die Absorptionsspectra einiger Salze der Metalle der Eisen- 'uppe und ihre Anwendung in der Analyse. Ber. chem. Ges. **8**. p. 1533—1540 (1875).

[24] H. W. Vogel, Untersuchungen über Absorptionsspectra. Brel. Ber. 1878. p. 409— 11; Ber. chem. Ges. **11**. p. 913—920, 1363—1371 (1878).

[25] H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse irdischer Stoffe. 2. Aufl. Berlin bei Oppen- im 1889.

313. Unter den Mangansalzen sind nur die übermangansauren durch ein usserst characteristisches Spectrum ausgezeichnet, welches selbst in einer erdünnung 1 : 250 000 noch sichtbar ist. Es scheint von Stokes [20] zuerst eim übermangansauren Kali bemerkt worden zu sein, ist seitdem sehr häufig ezeichnet, gemessen und photometrirt worden. Die erste Zeichnung lieferte ladstone, die beste Lecoq de Boisbaudran; photometrische Messungen egen von Vierordt, Pulfrich, Stöckl vor. Trotz der vielen Unter- uchungen ist die Lage, namentlich der ersten Bänder, nichts weniger als ein- andsfrei bekannt, wie folgende Zusammenstellung der Messungen zeigt.

ormánek	5710	5173	5256	5051	4870	1707	4544	4395
ecoq	5703	5165	5246	5045	4861	1694	4543	—
remer	5749	5509	5240	5058	4864		—	—
ulfrich	5705	5471	5250	5054	4911			—
orton und Bolton	574	547	526	5065	189	—	—	—
aristiansen	567	546	523	504	—	—	—	—
öckl concentr.	5645	5410	5225	5065	4875	—	—	—
öckl verdünnt	5655	5465	5265	5050	4890	—	—	—
artley			534 529	513—505	495—485	178—470	—	—
iebendaal	581 567	553 541	532—518	508 495	486—480	—	—	—
ierordt	582—572	558—544	539—521	512 502	494—486	—	—	—

Nach Soret liegt noch ein Band im Ultraviolett, etwa 390—275.

Man sieht, dass bei den ersten Bändern die Angaben um 100 Å, bei den lgenden um 50 Å auseinandergehen. Auch in anderer Beziehung finden sich

Widersprüche. Bremer giebt an, die Bänder verschieben sich mit steigender Temperatur nach Roth, von 20° bis 80° um etwa 30 Å. Eine Verschiebung in etwa gleicher Grösse beobachten Morton und Bolton und auch Hartley; dagegen sagt Hiebendaal, die Temperatur habe gar keinen Einfluss auf die Lage der Bänder. — Nach Vogel ist das Band bei 61 das stärkste, dann folgt 52, dann 57; nach Lecoq folgen sich 54, 52, 50, 57. Nach allen photometrischen Bestimmungen dagegen ist 52 das stärkste, dann folgt wahrscheinlich 54.

Von Vogel ist auch das feste Salz untersucht. Sein Spectrum soll sich von dem der Lösung dadurch unterscheiden, dass die Zwischenräume zwischen den Banden stärker absorbirt werden, dass das Band 57 bei Weitem das stärkste aller ist, 54 das schwächste, dass das sechste und siebente Band stärker sind und noch ein achtes vor G sichtbar wird.

Stöckl führt die Zahlen, die ich in der Tabelle gegeben habe, nicht selbst an, sondern giebt nur Absorptionsconstanten durch das ganze Spectrum. Danach habe ich die Curve construirt und obige Zahlen abgelesen. Dass sich dabei für verschiedene Concentration verschiedene Lage der Bänder ergiebt, hat der Autor offenbar nicht bemerkt, denn er sagt kein Wort darüber. Ich glaube, dass dies höchst auffallende Resultat auf Beobachtungsfehlern beruht (vergl. § 56).

Simmler hatte behauptet, das Absorptionsspectrum sei identisch mit dem Bandenspectrum, welches Manganoxyd in der Flamme emittirt: das wurde von Müller mit Recht bestritten.

Von sonstigen Mangansalzen ist nicht viel zu sagen; man findet Bemerkungen bei Vogel, Klobukow, Kubierschky, Hiebendaal. Letzterer findet im phosphorsauren Manganoxyd in Wasser ein schwaches Band etwa 589—544.

5. Nickelsalze.

314. Die Nickelsalze können eigentlich kaum den Anspruch machen, an dieser Stelle hervorgehoben zu werden, da sie im Allgemeinen keine Absorptionsbanden haben, sondern nur beide Enden des Spectrums continuirlich absorbiren. Nur einige wenige Salze machen eine Ausnahme.

Die Litteratur ist folgende:

[1] V. Agafanoff, Absorption des rayons ultra-violets par les cristaux et polychroisme dans la partie ultra-violette du spectre. Arch. sc. phys. et nat. (4) **2**. p. 349—364 (1896).

[2] H. Becquerel, Mémoire sur l'étude des radiations infrarouges au moyen des phenomènes de phosphorescence. Ann. chim. et phys. (5) **30**. p. 5—68 (1883).

[3] D. Brewster, On the action of various coloured bodies on the spectrum. Phil. Mag. (4) **24**. p. 441—447 (1862).

[4] H. Emsmann, Salpetersaure Nickellösung als Absorptionspräparat. Pogg. Ann. Ergängbd. **6**. p. 334—335 (1874).

[5] J. Formánek, Die qualitative Spectralanalyse anorganischer Körper. Berlin bei Mückenberger 1900.

[6] W. N. Hartley, The action of heat on the absorption spectra and chemical constitution of saline solutions. Trans. Roy. Dublin soc. (2) **7**. p. 253—312 (1900).

[7] W. N. Hartley, The absorption spectra of metallic nitrates. Trans. chem. soc. **83**. p. 221—246 (1903).

[8] J. M. Hiebendaal, Onderzoek over eenige absorptiespectra. Academ. Proefschrift, Utrecht 1873.

[9] C. Kubierschky, Ueber die Thiophosphorsäuren. J. f. pract. Chem. **139**. p. 93—111 (1885).

[10] E. Müller, Ueber die Lichtabsorption wässriger Lösungen von Kupfer- und Nickelsalzen. Drudes Ann. **12**. p. 767—786 (1903).

[11] J. L. Soret, Recherches sur l'absorption des rayons ultraviolets par diverses substances. Arch. sc. phys. et nat. (2) **61**. p. 322—359 (1878).

[12] H. W. Vogel, Ueber die Absorptionsspectra einiger Salze der Metalle der Eisengruppe und ihre Anwendung in der Analyse. Ber. chem. Ges. **8**. p. 1533—1540 (1875).

[13] H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse irdischer Stoffe. 2. Aufl. Berlin bei Oppenheim 1889.

Alle Nickelsalze absorbiren das rothe Ende des Spectrums und das blaue, erscheinen daher je nach den Grenzen der Absorption gelbgrün, grün, blaugrün. Nach Hartley [6] lässt durch: das Chlorid: 613—491, das Sulfat: 588—461, das Nitrat: 557—462, das Doppelsulfat mit Kalium: 689—467, das Doppelsulfat mit Ammonium 659—438, das Bromid 635—602, das Jodid 643—466, das Acetat 657—472, das Oxalat mit Kalium 689—491, das mit Ammonium 659—438.

Hartley bespricht den Einfluss der Temperatur, der gering ist, in einer geringen Steigerung der Absorption besteht.

Müller macht photometrische Messungen, findet, dass das Beersche Gesetz für Nickellösungen nur angenähert gültig ist, dass bei starker Verdünnung die Farbe aller Salze identisch wird.

Ich will indessen hier nur einige Besonderheiten erwähnen: Nach Hiebendaal zeigt schwefelsaures Nickeloxydulammonium ein Band bei 655—645, absorbirt ferner das äusserste Roth und das Violett von 410 an.

Nach Formánek tritt bei Nickelchlorür und -nitrat bei starker Verdünnung, nachdem die volle Absorption des rothen Endes verschwunden ist, ein Band bei 6563 hervor; die Lösung des Chlorürs in Alcohol zeigt bei Verdünnung das Band auf 6607, volle Absorption des Roth bis 6800. Lösung in Salzsäure zeigt kein Band. — Ammoniakalische Lösung von Nickelsalzen liefert einen breiten verwaschenen Streifen im Gelb, etwa 5740, keine Absorption des rothen Endes.

Nach Soret absorbirt Nickelchlorür das Roth, lässt am kurzwelligen Ende durch bis 300, dann setzt Absorption ein, die von 287 an vollständig ist. Becquerel giebt an, die Absorption im Roth reiche nach Ultraroth bis 819, beginne dann wieder bei 1080 $\mu\mu$.

Hartley [7] findet in Nitratlösung ein Absorptionsband 395—389, Agafanoff im festen Salz bei 468—361. Nach letzterem besitzt das Doppelsulfat von Ni und Ammonium fest Absorption bei 441—361 und 255—232.

Schliesslich sind noch Thiophosphate zu erwähnen; nach der Zeichnung von Kubierschky absorbirt das Nickel-dithiophosphat von B bis C $^1/_4$ E,

D $^{3}/_{5}$ E bis kurz nach F, endlich das Blau und Violett. Andere Nickelthiophosphate seien ähnlich.

6. Uransalze.

315. Zu den optisch interessantesten Körpern gehören die Uransalze wegen der ausgezeichneten Absorptions- und Fluorescenzerscheinungen; sie sind daher auch sehr vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Ich lasse zunächst eine Uebersicht der Litteratur folgen.

[1] E. Becquerel, Mémoire sur l'analyse de la lumière émise par les composés d'uranium phosphorescents. C. R. **75**. p. 296—303; Ann. chim. et phys. (4) **27**. p. 539—579 (1872).

[2] E. Becquerel, Étude spectrale des corps rendus phosphorescents par l'action de la lumière ou par les décharges électriques. C. R. **101**. p. 205—210 (1885).

[3] H. Becquerel, Recherches sur les variations des spectres d'absorption dans les cristaux. Ann. chim. et phys. (6) **14**. p. 170—257 (1888).

[4] W. Boehlendorff, Studien zur Absorptionsspectralanalyse. Inaug.-Diss. Erlangen 1890. 80 pp.

[5] H. Bremer, Einfluss der Temperatur gefärbter Lösungen auf die Absorptionsspectren derselben. Inaug.-Diss. Erlangen 1890. Im Auszug: Zs. f. anorgan. Chem. **1**. p. 104—125 (1892).

[6] E. Deussen, Ueber die Absorption der Uranylsalze. Wiedem. Ann. **66**. p. 1128—1148 (1898).

[7] J. Formánek, Die qualitative Spectralanalyse anorganischer Körper. Berlin bei Mückenberger 1900.

[8] J. H. Gladstone, On the use of the prism in qualitative analysis. Quart. J. chem. soc. **10**. p. 79—91 (1858).

[9] E. Hagenbach, Versuche über Fluorescenz. Pogg. Ann. **146**. p. 65—89, 232—257, 375—405, 508—538 (1872).

[10] W. N. Hartley, The absorption spectra of metallic nitrates. II. Trans. chem. soc. **83**. p. 221—246 (1903).

[11] J. M. Hiebendaal, Onderzoek over eenige absorptiespectra. Academ. Proefschrift. Utrecht 1873. 96 pp.

[12] Ch. Horner, On the spectra of boric and phosphoric acid blowpipe beads. Chem. News. **29**. p. 66—68 (1874).

[13] O. Knoblauch, Absorptionsspectralanalyse sehr verdünnter Lösungen. Wiedem. Ann. **43**. p. 738—783 (1891).

[14] O. Lubarsch, Ueber Fluorescenz. Pogg. Ann. **153**. p. 420—440 (1874).

[15] H. Morton and Carrington Bolton, Investigation of the fluorescent and absorption spectra of the uranium salts. Chem. News. **28**. p. 47—50, 113—116, 164—167, 233—234, 244—246, 257—259, 268—270 (1873).

[16] Ernest Nichols, A method for the study of transmission spectra in the ultraviolet. Physic. Rev. **2**. p. 302—305 (1895).

[17] H. Oeffinger, Ueber die Lichtabsorptionen der Uransalze. Inaug.-Diss. Tübingen 1866 bei Riecker. 30 pp.

[18] W. J. Russell and W. Lapraik, On the absorption spectra of uranium salts. Rep. Brit. Ass. 1886. p. 576—577.

[19] H. C. Sorby, On Jargonium, a new elementary substance associated with Zirconium. Proc. Roy. Soc. **17**. p. 511—515 (1869); Phil. Mag. (4) **39**. p. 65—70 (1870).

[20] H. C. Sorby, On some remarkable spectra of compounds of Zirconia and the oxides of uranium. Proc. Roy. Soc. **18**. p. 197—207 (1870); Phil. Mag. (4) **39**. p. 450—460 (1870); Nat. **1**. p. 588—589 (1870).

[21] G. G. Stokes, On the change of refrangibility of light. Phil. Trans. 1852, II. p. 463—562 (1852); Pogg. Ann. Ergänzb. **4**. p. 177—345 (1854).

[22] H. W. Vogel, Ueber die Absorptionsspectra einiger Salze der Metalle der Eisengruppe und ihre Anwendung in der Analyse. Ber. chem. Ges. **8**. p. 1533—1540 (1875).

[23] H. W. Vogel, Untersuchungen über Absorptionsspectra. Berl. Ber. 1878. p. 409—31; Ber. chem. Ges. **11**. p. 913—920, 1363—1371 (1878).

[24] H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse irdischer Stoffe. 2. Aufl. Berlin bei Oppeneim 1889. p. 269 ff.

[25] Cl. Zimmermann, Untersuchungen über das Uran. Liebigs Ann. d. Chem. **213**. ı. 285—329 (1882).

316. Von dieser umfangreichen Litteratur erhält man trotzdem nur mangelhafte Auskunft. Die älteren Angaben, z. B. von Gladstone, Stokes md Sorby, enthalten nur eine oberflächliche Beschreibung oder eine kleine Zeichnung der Spectra ohne die Möglichkeit, die Angaben in Wellenlängen umzuwandeln. In anderen Fällen ist eine Zeichnung nach willkürlicher Scala, der auch die Lage der Banden in Zahlen nach einer solchen Scala gegeben. Venn dann die Lage der Fraunhoferschen Linien auf derselben Scala mitgetheilt sind, so kann man die Umrechnung auf Wellenlängen durchführen. So ist es z. B. bei Boehlendorff, Hagenbach, Hiebendaal, Morton md Bolton, Oeffinger. Ich habe mich in allen diesen Fällen der Mühe iner Umrechnung unterzogen, obgleich die Angaben zweifellos wenig genau verden, Fehler von 10, 20 und mehr Å nicht unmöglich sind. Wollte man ndessen auf diese Arbeiten verzichten, so würden die Kenntnisse ausserordentich zusammenschrumpfen.

Es scheint, dass unter passenden Bedingungen alle Uranverbindungen est und gelöst Absorptionsbanden zeigen. Oft ist freilich das Spectrum sehr unklar, weil die Banden unscharf sind und in starker allgemeiner Absorption ast verschwinden. Nach dem Vorgange von Morton und Bolton kann man manchmal durch Zusatz der betreffenden Säure das Spectrum klarer messbar nachen.

Die Lage der Banden scheint in den meisten Fällen von der Temperatur abzuhängen, und zwar rücken sie mit steigender Temperatur nach Roth. So giebt Bremer für zwei Bänder des Uranylsulfat bei

20°	40°	60°	80°
4906	4909	4915	4922
4738	4741	4743	4745

ir Uranylnitrat bei

20°	40°	60°	80°
4859	4868	4870	4872
4696	4702	4706	4708

ehnliches findet er auch für das Acetat und einige Doppelsulfate. Morton nd Bolton geben dasselbe für verschiedene Doppelsalze: Carbonate, Oxalate, ulfate an. Hiebendaal sagt freilich, die Temperatur habe keinen Einfluss uf die Lage der Bänder.

Unter den Uransalzen haben wir zwei verschiedene Klassen zu unterscheiden, die weit von einander verschiedene Spectra geben, während inner-

halb jeder Klasse die Spectra sehr ähnlich sind: die Uranoxydsalze oder Uranylsalze, englisch uranic salts, französisch sels uraniques, und die Uranoxydulsalze oder Uranosalze, englisch uranous salts, französisch sels uraneux. Erstere Salze sehen sämmtlich gelb aus, haben Banden nur bei kürzeren Wellenlängen, unterhalb 5000 A, während die Oxydulsalze besonders durch Banden im Roth characterisirt sind. Sie sind übrigens viel weniger untersucht worden als die Oxyd- oder Uranylsalze.

Ich gebe im Folgenden eine Zusammenstellung des bisher über die einzelnen Salze Bekannten.

A. Uranylsalze.

317. 1. Acetat. In Wasser:

Deussen	4875		473		4575		442		431		418		406	396	386	377
Morton u. Bolton	489		476		461		444		432		420		405			
Boehlendorff	494	484	480	473	462	455	noch 4 Bänder sichtbar								—	—
Oeffinger					467	456	453	444	437	430	423	419			—	
Knoblauch	494	487	482	473												
Bremer	–				4582		4401								—	

Deussen giebt auch das Spectrum der Lösung in Glycerin, die Bänder sind sämmtlich nach Roth verschoben: 4890, 4745, 459, 4435, 4325, 4195, 4075, 3965, 388, 379. In einem Gemisch gleicher Theile Wasser und Glycerin ist eine mittlere Lage vorhanden.

Eine sehr grosse Anzahl von Doppelsalzen ist von Morton und Bolton untersucht worden; ich gebe die von mir berechnete Tabelle, in der z. B. Ammon. bedeutet Ammoniak-uranyl-acetat.

Ammon.			462	4455	431	420	4075
Ba			4625	4465	433	420	4075
Ca		4805	4655	4485	434	4215	4095
Cd			4655	448	4337	4215	408
Co			4625	4465	4335	420	408
K			4625	446	432	420	407
Li	—		462	4455	432	4205	408
Mg		—	4627	448	4337	4215	4085
Mn	–	–	4665	449	4335	4205	410
Na	6335	4775	462	4453	4310	4185	4055
Ni	–	–	4655	4485	4335	4215	409
Pb		—	4663	4485	4340	4215	408
Rb		480	4625	4465	4315	4202	408
Sr			4627	4480	4335	4205	4075
Tl			461	448	432	4205	4085
Zn		—	4655	449	431	4325	410

Becquerel [1] giebt für das Doppelacet mit Na: 460, 444, 429.

318. 2. Arseniat. Von Morton und Bolton sind vier verschiedene Verbindungen von Uranyl und As untersucht, die alle das gleiche Spectrum geben, nämlich Bänder bei 497, 482, 467, 457, 437, 424, 411.

3. **Carbonat.** Oeffinger giebt: 469—458, 453—445, von 440 an. — Morton und Bolton sagen, das Carbonat existire nicht, wohl aber Doppelsalze.

Ammon.	463	445	435	424	4125	403
K	4655	445	435	4235	413	4035
Na	4665	451	4355	425	412	4045

Im festen Zustand sollen diese Salze alle noch ein Band bei 481 zeigen.)as Na-Salz soll fest ein wesentlich anderes Spectrum geben, als die beiden ınderen Salze.

319. 1. **Chlorid.** In Wasser:

'ormánek		488	473		457	443	*4293	4154	—	—	—	—
)eussen		490	4755		458	441	4285	414	4025	3925	380	371
Aorton u. Bolton			475		457	440	429	—	—	—	—	—
)effinger	497	491	480	468	463-*453	—	—	—	—	—	—	—
(noblauch	495	487	482-	472	465 456	—	—	—	—	—	—	—

Deussen untersucht auch Lösungen in Alcohol, in welchem die Bänder ıach Roth verschoben sind, und in Glycerin und Gemischen von Wasser und



Fig. 93.

ilycerin mit 50, 90. 100% Glycerin. Dabei ergiebt sich eine merkwürdige 'rscheinung, welche durch die folgende Tabelle und Fig. 93 dargestellt wird.

Wasser	490	4735	458	441	4285	414	4025	393	380	371	—
50% Glycerin	490	4740	5585	442	4295	415	4035	394	381	372	—
90% „	491	4745	459	4425	430	4155	404	3945	3815	3725	—
Glycerin	492	4755	460	451	441	428	417	403	394	381	3715

Während also mit wachsendem Glyceringehalt die Bänder nach Roth ücken, verbreitert sich das dritte Band 458, und zerfällt in reinem Glycerin ı zwei Bänder 460 und 451, wobei gleichzeitig sämmtliche Bänder von kürerer Wellenlänge wieder nach Violett zurückgeschoben werden. (In der 'abelle muss 417 der letzten Zeile ein Druckfehler sein; es muss nach der eichnung etwa 415 heissen.)

Nach Formánek zeigt eine concentrirte Lösung in Salzsäure nur einen :hmalen Streifen bei 4925, Absorption des Blau und Violett. Beim Verdünnen ıit Salzsäure treten nach und nach 4975 und 4630, endlich 4442, 4289, 4150 auf.

Das feste Salz zeigt nach Morton und Bolton: 492, 475, 462, 448, 434, 22. Das feste Doppelsalz mit Ammoniak zeigt ein sehr auffallendes Spectrum: unkel von 493—470, darin Absorptionsmaxima bei 489, 4835, 479, 4755, 472; ann beginnt wieder Absorption bei 463, darin liegen Maxima bei 456, 443, 40, 431—423, 418 bis Ende. In Lösung giebt dies Salz, ebenso das K- 'oppelsalz, dasselbe Spectrum, wie das etwas angesäuerte Chlorid, welches

schon oben in der Tabelle angeführt ist. Für das K-Doppelsalz giebt noch E. Becquerel [1] für „die ersten Linien der Paare" (?) 495, 478, 462, 449, 437.

H. Becquerel [3] untersucht den Polychroismus desselben Salzes, indem er Licht parallel der Halbirenden des spitzen Winkels zwischen den Axen, parallel der mittleren Axe und parallel der Halbirenden des stumpfen Winkels durchgehen lässt. Er sagt, es zeige sich im Spectrum eine Wiederholung immer derselben Gruppen, so dass er nur die zwei ersten nach Roth hin anführe; das verstehe ich nicht." Die Zahlen sind:

		5047
5007	5000	**5000**
4957	4953	4953
	bis	bis
	4920	4910
4905		
	4869	4869
4843		
—		**4826**
4783	—	4783
4741	**4741**	4741
—	4702	4702

Die fett gedruckten Zahlen bedeuten besonders starke Absorption.

320. 5. **Fluorid.** Nur Morton und Bolton untersuchen dies Salz. Sie geben folgende Zahlen: 1. für das feste Salz; 2. für Lösung in Wasser; 3. Lösung mit Zusatz von etwas Fluorwasserstoffsäure; 4. für das K-Doppelsalz:

1)	498	477		461		448	431	418	—
2)		478		462		446	433	4195	4055
3)		482		4665		448	431	420	
4)	488	480	472	463	458	449			—

6) **Formiat.** Nur Morton und Bolton geben: 490, 473, 4595, 442, 429, 419.

321. 7. **Nitrat.** Dies Salz ist am häufigsten untersucht. Es zeigt im Wasser:

Deussen	486		472		454		438	429		415		402		387 379 369
Formánek	4807		4705		4545		4425	4290		4150				—
Morton u. Bolton	488		472		455		440	428		416		404		—
Boehlendorff	483	479	470	466	453 — 449		?	?		?				—
Knoblauch	492	485	478—468				—							—
Hagenbach	489	484	474 — 470		458—452		445 — 438	430	426	419	412	406	401	—
Hiebendaal	481	474	466	457	—		—		..					—
Oeffinger	489	486	471	468	458	455								—
Bremer	4859		4696											— — —

Die Spectra in anderen Lösungsmitteln geben Morton und Bolton, und zwar in Glycerin, Alcohol, Aether, Essigäther; Hiebendaal in Alcohol; endlich Deussen, dessen Zahlen ich anführen will:

Aethylalcohol	4845	468	449	436	424	409	399	384	375	366
Methylalcohol	485	468	449	436	4295	409	400	484	375	366
Aceton	4845	468	449	436	424	409	399	3855	376	367
Glycerin	487	4735	4525	435	422	406	391	382	371	—

Für die Lösung in Aethylalcohol giebt Formánek: 4830, 4657, 4500, 4350, 4214, 4085.

Deussen untersucht auch hier wieder Gemische mit Wasser, die eigenthümliche Resultate ergeben. Bei steigendem Zusatz von Aethylalcohol zu Wasser rücken alle Bänder nach Roth, bis 50% erreicht sind; dann aber rücken sie schneller nach Violett, so dass bei reinem Alcohol in Vergleich zu Wasser sämmtliche Bänder um 15 bis 10 Å mehr nach Violett liegen. Das Verhalten des Glycerins möge durch die Fig. 93 gekennzeichnet werden: zwei Bänder fliessen zusammen, während beim Chlorid ein Band sich spaltete.

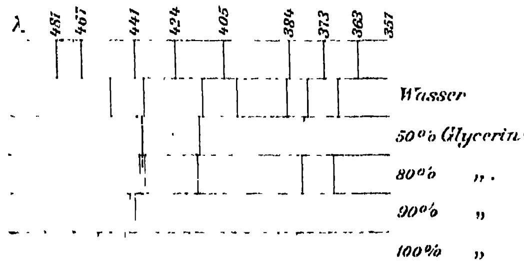


Fig. 94.

Für den festen Körper giebt H. Becquerel [3] für die oben angeführten drei Richtungen:

4870 bis 4840		4864
4725 bis 4666	4698 bis 4660	4695
4568 bis 4525	4555 bis 4520	4551

322. 8. **Oxalat.** In Wasser:

Deussen	490	4725	451	440	429	420	406	396	3845
Morton u. Bolton		472	4575	442	428	4175	4045	—	
„ „		4655	445	435	4235	413	4035	—	
Böhlendorff	490 484	470—465	455 448	noch 2 oder 4 Streifen mehr					

In der Tabelle sind zwei Zeilen für Morton und Bolton angegeben: die erste bezieht sich auf das feste Salz, die zweite auf eine saure Lösung. Deussen beobachtet auch die Lösung in Glycerin. — Morton und Bolton geben noch für einige Doppelsalze in festem Zustand:

Ammon.	478	460	443	431	421	409
K	4745	460	4455	4325	422	4075
Na	479	463	444	—		

9. **Phosphat.** Ausser unreducirbaren Angaben von Sorby [20] und Horner haben Morton und Bolton Zeichnungen für Mono-Uranylphosphat fest und in Wasser, für Di-Uranylphosphat, endlich für das Doppelsalz mit Ca. Die Zahlen für diese vier Spectra sind:

4825	470	458	4105	429	
506	4775	4615	448	4345	424
487	472	458	4125	428	417
482	4675	452	435	422	411

323. 10. **Sulfat.**

Deussen	4885		4725	456	441	431	418	406	395
Boehlendorff	494	484	474—467	460	452				
Hiebendaal	490	480	473—463	455	446				
Morton u. Bolton	4955		475	457	4435	4315	420	408	
Bremer	4906		4738						

Morton und Bolton geben noch das Spectrum des neutralen und des sauren Sulfats in fester Form:

neutral	4955	475	458	4475?	434	421	410
sauer	489	478	452?	437	432	421	409.

Deussen theilt die Absorptionsspectra in Alcohol und Glycerin mit, in welchen Verschiebung nach Roth eintritt.

Während nach Morton und Bolton die Lösungen aller Doppelsulfate identisches Spectrum zeigen, was sie als Beweis für den Zerfall der Doppelsalze ansehen, geben die festen Doppelsalze etwas verschiedene Spectra. Es werden angeführt:

Ammonio-uranylsulfat	4935	480	462	445	433	424	410
Ammonio-diuranylsulfat	4875	472	4575	448?	433	421	
Mg-uranylsulfat		479	454	437	423	410	
K- „		479	454	437	423	410	
K- „ anhydrid		4805	469	452	434	—	
Rb- „	4885	4805	4645	4475	4325	4205	405
Tl- „	4905	463	418	4295?		—	
Na- „	4875	4775	458	444	4335	418	

324. 11. **Sonstige Uranylsalze.** Oeffinger giebt noch für
Citronensaures Uranyl: 502—494, 486—480.
Cyanurankalium: 466—457, 453—445, 440—433, Andeutung eines 4. Bandes.
Weinsaures Uranyl, absorbirt nur die kürzeren Wellen continuirlich.

Vogel [24] hat eine Zeichnung des Uranylhydrates.

B. Uranoxydulsalze.

325. 1. **Acetat.** Oeffinger: 687—626, 567—512, 514—466, 447—427, 412 bis Ende.

2. **Chlorid.** Oeffinger findet in concentrirter Lösung:

684—605, 564—531, 509—455, 444—420.

Bei Verdünnung löst sich das erste Band in zwei: 680—670, 665—624, dann in drei: 680—670, 660—641, 631, auf, die folgenden werden schmäler und schwächer.

Zimmermann giebt eine zweifellos falsche Zeichnung. Becquerel [2] beschreibt das Spectrum des festen und des in Wasser gelösten Salzes sehr abweichend:

fest	gelöst
—	1056
694 sehr stark	—
685	
672 stark	—

fest	gelöst
655 schwach	657, 653 stark
—	645
631	631
611 sehr stark	611 schwach
585, 576 schwach	588 schwach
565	—
561, 557 stark	554, 550 stark
5485	—
519 breites Band	4995 breit
494 " "	496 stark
478 " "	474 "

3. **Fluorid.** Morton und Bolton theilen mit, das feste Salz absorbire is 589, von 553--521, von 502—470, von 440 an. Darin liegen folgende Absorptionsmaxima: 667, 5455, 528, 484, 477.

Das Doppelsalz mit K zeigt folgende Maxima: 660, 634, 614, 594, 537, 21, 491, 476.

4. **Nitrat.** Nur Vogel hat eine kleine Zeichnung; danach liegen drei Streifen im Roth, einer zwischen D und E, einer b ⁵/₆ F.

326. 5. **Sulfat.** Es liegen Angaben vor von Hiebendaal für Lösung n Alcohol: 646—620, 551 -535, 495—469, Max. 484.

Oeffinger sieht in concentrirter wässriger Lösung: 687—625, 561—539, 03—454, 443--419. Bei Verdünnung zerfällt das erste Band wieder in drei: 77 670, 662—639, 630.

Becquerel [2] giebt für das feste und gelöste Salz:

fest	gelöst
	1056
690 schwach	—
672, 665 sehr stark	—
655 schwach	657, 653 sehr stark
645	645 schwach
631	631
615	—
610	
589 Spur	—
553, 549 stark	553, 549 stark
540 schwach	—
500 unscharf	498 breit

Der Uebergang von den Uranyl- zu den Uranosalzen kann unter anderem dadurch bewirkt werden, dass man eine Uranylsalzlösung durch Zink und Salzsäure reducirt. Nach Formánek kann man dabei drei Stadien des Absorptionsspectrums sehen; im ersten Stadium sieht man: 6722, **6507**, 5497, 4962, 1840 und Absorption des Violett von 440 an. Bei fortschreitender Reduction treten neue Bänder hinzu: 6367, 6165, 6030, 5782, 5238, 5061, 4519, so dass zwölf Banden sichtbar sind. Im dritten Stadium bleiben dieselben Bänder, aber die relativen Intensitäten ändern sich. — Das letzte Spectrum ist aber nicht beständig, sondern geht allmählich wieder in das erste Stadium zurück.

327. Das bekannte gelbliche **Uranglas** oder Annaglas, auch Kanarienglas genannt, sollte schon nach seiner Farbe ein Uranyl enthalten. Dem entspricht auch die Angabe von Hagenbach, der die Bänder findet:

511 486, 470 460, 450 — ?

Auch Vogel sagt, das Spectrum sei gleich dem des Uranylnitrates, nur die Bänder etwas nach Roth verschoben. Dagegen sieht Lubarsch zwar in dünner Schicht auch die Bänder

507—484, 471 462

in dicker Schicht aber Bänder im Roth

652—646, 623—615, 593—587,

welche auf das Oxydul hindeuten.

328. Endlich seien noch einige Worte über uranhaltige **Zircone**, Jargone, hinzugefügt. Sorby [19] sah in diesen merkwürdige Absorptionsstreifen, welche er, nachdem Ur sich chemisch nicht hatte nachweisen lassen, einem neuen Element, Jargonium, zuschrieb. Bald aber fand er [20], dass sie doch von Uranoxydyl herrühren. Es ergab sich das merkwürdige Resultat, dass bei Gegenwart von Zirconerde diese spectralanalytische Reaction auf Uran ausserordentlich viel empfindlicher ist, als ohne Zircon.

Das Spectrum uranhaltiger Zircone ist dann von E. Becquerel [2] und von H. Becquerel [3] nach den beiden Schwingungsrichtungen zerlegt gemessen worden. Ich gebe nur die Zahlen des Letzteren:

Ordin.: 6901, , 6685, 6580, **6544**, , , 5902, 5871, 5621, , 5378, 5180, 5210, 4880,
Extraord.: —, 6820, , 6593, 6520, 6210, 6140, 5891, 5871, , 5426,

die vorletzte Zahl 5210 ist offenbar ein Druckfehler.

329. Betrachtet man die auf den vorstehenden Seiten angeführten Zahlentabellen für Uransalze, so findet man, dass die Verhältnisse ausserordentlich verwickelt sind. Wenn auch z. B. die verschiedenen Uranylsalze alle insofern ähnlich sind, dass sie eine grosse Anzahl von ungefähr gleich weit entfernten Bändern im Grün, Blau und Violett aufweisen, und sich dadurch sofort als Uranylsalze erweisen, so sind doch in der genaueren Lage der Bänder kaum zwei Salze identisch. Die verschiedenen Lösungsmittel wirken nicht nur auf die verschiedenen Salze in ganz verschiedener Weise, so dass zwei Salze in einem Lösungsmittel sehr ähnliche, in einem andern recht unähnliche Spectra zeigen können, sondern auch die einzelnen Bänder werden in individueller

Veise beeinflusst. Es scheint daher ganz unmöglich, allgemeine Regeln für as Verhalten der Salze aufzustellen, und die dahin gehenden Versuche von Boehlendorff oder von Deussen sind wohl als verfehlt zu bezeichnen.

Ich will zum Schluss nur noch eine Arbeit von Dittrich[1]) erwähnen, ler bei physikalisch-chemischer Untersuchung der Uranylsalze findet, dass man vielfach Hydrolyse oder Bildung komplexer Moleceln annehmen müsse.

F) Seltene Erden.[2])

330. Es giebt keine andere Klasse von Körpern, die für die Absorption les Lichtes so viel Interesse darböte, wie die der seltenen Erden. Das liegt erstlich daran, dass sie ausserordentlich reich an Absorptionsbändern und linien sind, die in manchen Fällen, z. B. bei Nd 427, fast die Schärfe von Emissionslinien erreichen. Ferner bieten sie grosses Interesse dadurch, dass lie verschiedenen Salze derselben Erde zwar im Ganzen meist dasselbe charakteristische Absorptionsspectrum zeigen, aber doch deutlich kleine oder grössere Unterschiede auftreten, die bei verschiedenen Banden verschieden sind. Eine genauere Erforschung der Verhältnisse mit modernen Hülfsmitteln würde sicher zu interessanten Resultaten führen. Endlich sind hier die Absorptionserscheinungen besonders wichtig, weil in vielen Fällen nur durch sie lie Erden entdeckt oder gar vornehmlich characterisiert sind. Daraus ergiebt sich, dass sie ein Haupthülfsmittel für die Darstellung der betreffenden Erden bilden, welches der mit ihnen beschäftigte Chemiker nicht entbehren kann.

Von den zahlreichen seltenen Erden zeigt nur ein Theil Absorptionsbanden; es sind das:

Nd, Pr, Sm, Er, Ho, Thu, Dys, Eu.

Ich könnte mich darauf beschränken, im Folgenden zusammenzustellen, was für jedes dieser Elemente bekannt ist. Dann würde aber ein grosser Theil ler älteren Litteratur vollkommen unberücksichtigt bleiben müssen und manches unverständlich sein. Ich halte es daher im Interesse der Sache für besser, wenn ich einige Seiten der Geschichte der seltenen Erden allgemein widme und die gesammte Litteratur berücksichtige.

Es soll zunächst diese umfangreiche Litteratur zusammengestellt werden, wobei ich aber der Kürze halber die Titel der Arbeiten fortlassen will. Ich berücksichtige dabei im Wesentlichen nur die Arbeiten, welche Absorptionserscheinungen behandeln, während ich die Abhandlungen rein chemischen Inhalts oder über Emissionsspectren nur theilweise anführe:

331.

[1] C. Auer v. Welsbach, Wien. Sitz. Ber. **92**, II. p. 317—331 (1885).
[1a] C. Auer v. Welsbach, Wien. Sitz. Ber. **112**, IIa. p. 1037 1055 (1903).

1) C. Dittrich, Die Uranylsalze vom physicalisch-chemischen Standpunkte aus betrachtet. Inaug.-Dissert. Leipzig 1899 bei E. Glausch, 81 pp.

2) Es sei zu diesem Abschnitt auf das demnächst erscheinende ausführliche Werk: C. R. Böhm, Die Darstellung der seltenen Erden, Leipzig bei Veit u. Co., hingewiesen, in welchem auch die Absorptionsspectra eingehend berücksichtigt sind.

[2] A. Aufrecht, Die Lichtabsorption von Praseodymsalzlösungen im Zusammenhang mit ihrem Dissociationszustande in Lösung. Inaug.-Diss. Berlin 1904 bei E. Ebering.

[3] J. Bahr, Liebigs Ann. d. Chem. u. Pharm. **135.** p. 376 (1865).

[4] J. Bahr und R. Bunsen, Lieb. Ann. d. Chem. u. Pharm. **137.** p. 1—33 (1866).

[5] G. G. Bailey, Ber. chem. Ges. **20.** p. 2769—2770 (1887), 3325—3327 (1887).

[6] G. H. Bailey, Rep. Brit. Ass. 1887. p. 654—655.

[7] G. H. Bailey, Ber. chem. Ges. **21.** p. 1520—1522 (1888).

[8] G. H. Bailey, Rep. Brit. Ass. 1890. p. 773.

[9] P. Barrière, Patent. Siehe Chem. News. **74.** p. 212—214 (1896).

[10] H. Becquerel, C. R. **96.** p. 1215—1218 (1883).

[11] H. Becquerel, Ann. chim. et phys. (5) **30.** p. 5—68 (1883).

[12] H. Becquerel, C. R. **99.** p. 374—376 (1884).

[13] H. Becquerel, C. R. **102.** p. 106—110 (1886); C. R. **103.** p. 198—202 (1886); C. R. **104.** p. 165—169, 777—780, 1691—1693 (1887).

[14] H. Becquerel, Ann. chim. et phys. (6) **14.** p. 170—257, 257—279 (1888).

[15] C. Benedicks, Zs. f. anorgan. Chem. **22.** p. 393—421 (1900).

[16] N. J. Berlin, Kongl. Svens. Akad. Handl. 1835. p. 209—221; Pogg. Ann. **43.** p. 105—116 (1838).

[17] A. Bettendorff, Lieb. Ann. d. Chem. u. Pharm. **256.** p. 159—170 (1890).

[18] A. Bettendorff, Lieb. Ann. d. Chem. u. Pharm. **263.** p. 164—171 (1891).

[19] A. Bettendorff, Lieb. Ann. d. Chem. u. Pharm. **270.** p. 376—383 (1892).

[20] R. Böhm, Zs. f. angew. Chemie. **15.** p. 1282—1299 (1902).

[21] R. Böhm, Zs. f. angew. Chemie. **16.** p. 1220—1224 (1903).

[22] O. Boudouard, C. R. **126.** p. 900—901, 1648—1651 (1898).

[23] H. L. Bowman, Zs. f. Krystall. u. Miner. **33.** p. 113—126 (1900).

[24] B. Brauner, Monatshfte. f. Chem. **3.** p. 1—60, 486—503 (1882); C. R. **94.** p. 1718—1719 (1882).

[25] B. Brauner, J. chem. Soc. **42.** p. 278—289 (1882).

[26] B. Brauner, Proc. Chem. Soc. **14.** p. 70—72 (1898).

[27] W. G. Brown, Chem. News. **38.** p. 267—268 (1878).

[28] H. Bührig, J. f. pract. Chem. **120.** p. 209—211 (1875).

[29] R. Bunsen, Pogg. Ann. **128.** p. 100—108 (1866).

[30] R. Bunsen, Pogg. Ann. **155.** p. 230—252, 366—384 (1875).

[31] A. H. Church, Chem. News. **85.** p. 276 (1902).

[32] P. T. Cleve, Öfvers. K. Vet. Akad. Handl. 1879, 7. p. 11—14; C. R. **89.** p. 419—422 (1879); C. R. **89.** p. 478—480 (1879); Bull. soc. chim. Paris (2) **31.** p. 486.

[33] P. T. Cleve, C. R. **89.** p. 708—709 (1879).

[34] P. T. Cleve, Bull. soc. chim. Paris (2) **31.** p. 195—197 (1879).

[35] P. T. Cleve, Öfvers. K. Vet. Akad. Handl. 1880, 7. p. 3—8; C. R. **91.** p. 381—383 (1880).

[36] P. T. Cleve, Öfvers. K. Vet. Akad. Handl. 1880, 7. p. 9—11; C. R. **91.** p. 328—329 (1880).

[37] P. T. Cleve, C. R. **94.** p. 1528—1530 (1882); C. R. **95.** p. 33 (1882).

[38] P. T. Cleve, Öfvers. K. Vet. Akad. Handl. 1882, 9. p. 3—7; C. R. **95.** p. 1225—1226 (1882); Bull. soc. chim. Paris (2) **39.** p. 120—122 (1883).

[39] P. T. Cleve, Öfvers. K. Vet. Akad. Handl. 1882, 2. p. 15—21; Bull. soc. chim. Paris (2) **39.** p. 151—155 (1883).

[40] P. T. Cleve, Öfvers. K. Vet. Akad. Handl. 1883, 7. p. 17—26; C. R. **97.** p. 94—96 (1883).

[41] P. T. Cleve, Bull. soc. chim. Paris (2) **39.** p. 289—291 (1883).

[42] P. T. Cleve, Nova Acta R. soc. sc. Upsal. (3) **13.** (1885); Chem. News. **53.** p. 30—31, 45—47, 67—69, 80—82, 91—93, 100—102 (1886).

[43] P. T. Cleve et O. Hoeglund, Bull. soc. chim. Paris (2) **18.** p. 193—201, 289—297 (1872); Bih. Svensk. Vet. Akad. Handl. **1.** Nr. 8 (1873).

[44] Astrid Cleve, Zs. f. anorgan. Chem. **32.** p. 129—163 (1902).

[45] A. Cossa, Atti. Acc. Lincei (3) **3.** p. 17—34 (1878).

[46] W. Crookes, Proc. Roy. Soc. **35.** p. 262—271 (1883); Phil. Trans. **174.** p. 691—723, 91—918 (1883); Ann. chim. et phys. (6) **3.** p. 145—187 (1884).
[47] W. Crookes, Proc. Roy. Soc. **40.** p. 77—79 (1886).
[48] W. Crookes, Proc. Roy. Soc. **40.** p. 236—237 (1886).
[49] W. Crookes, Proc. Roy. Soc. **40.** p. 502—509 (1886); Nat. **34.** p. 266 (1886); Chem. News. **54.** p. 27 (1886).
[50] W. Crookes, Chem. News. **54.** p. 39—40, 155—158 (1886); C. R. **102.** p. 506—507, 16—647 (1888).
[51] W. Crookes, Chem. News **55.** p. 83—88, 95—99 (1887).
[52] W. Crookes, Proc. Roy. Soc. **42.** p. 111—131 (1887).
[53] W. Crookes, J. chem. Soc. **55.** p. 255—285 (1889).
[54] W. Crookes, Chem. News **70.** p. 81—82 (1894).
[55] W. Crookes, Chem. News **74.** p. 159, 259—260 (1896).
[56] W. Crookes, Chem. News **79.** p. 212 (1899); Proc. Roy. Soc. **65.** p. 237—243 (1899).
[57] M. Delafontaine, Arch. sc. phys. et nat. (2) **21.** p. 97—112 (1864); Lieb. Ann. d. Chem. u. Pharm. **134.** p. 99—115 (1865).
[58] M. Delafontaine, Arch. sc. phys. et nat. (2) **22.** p. 30—40 (1865); Lieb. Ann. d. Chem. u. Pharm. **135.** p. 188—198 (1865); Pogg. Ann. **124.** p. 635—636 (1865).
[59] M. Delafontaine, Arch. sc. phys. et nat. (2) **25.** p. 105—120 (1866).
[60] M. Delafontaine, Arch. sc. phys. et nat. (2) **51.** p. 48—51 (1874).
[61] M. Delafontaine, Ann. chim. et phys. (5) **14.** p. 238—246 (1878); Arch. sc. phys. et nat. (2) **61** p. 273—282 (1878).
[62] M. Delafontaine, C. R. **87.** p. 559—561 (1878).
[63] M. Delafontaine, C. R. **87.** p. 600—602 (1878).
[64] M. Delafontaine, C. R. **87.** p. 632—634, 634—635, 933—934 (1878).
[65] M. Delafontaine, C. R. **90.** p. 221—223 (1880).
[66] M. Delafontaine, Arch. sc. phys. et nat. (3) **3.** p. 246—249 (1880).
[67] M. Delafontaine, Arch. sc. phys. et nat. (3) **3.** p. 250—260 (1880).
[68] M. Delafontaine, C. R. **93.** p. 63—64 (1881).
[69] E. Demarçay, C. R. **102.** p. 1551—1552 (1886).
[70] E. Demarçay, C. R. **104.** p. 580 (1887).
[71] E. Demarçay, C. R. **105.** p. 276—277 (1887).
[72] E. Demarçay, C. R. **117.** p. 163—164 (1893).
[73] E. Demarçay, C. R. **122.** p. 728—730 (1896).
[74] E. Demarçay, C. R. **126.** p. 1039—1041 (1898).
[75] E. Demarçay, C. R. **130.** p. 1019—1022, 1185—1188, 1469—1472 (1900).
[76] E. Demarçay, C. R. **131.** p. 343—345, 387—389, 995—998 (1900).
[77] E. Demarçay, C. R. **132.** p. 1484—1486 (1901).
[78] L. M. Dennis and Benton Dales, J. amer. chem. Soc. **24***; Chem. News **85.** p. 256—258, 265—266, 285—286, 291—293, 302—304 (1902).
[79] G. Dimmer, Wien. Sitz. Ber. **106**, IIa. p. 1087—1102 (1897).
[80] G. P. Drossbach, Ber. chem. Ges. **29.** 3. p. 2452—2455 (1896).
[81] G. P. Drossbach, Ber. chem. Ges. **35.** p. 1486—1489 (1902).
[82] H. Dufet, Bull. soc. Franç. de Minéral. **24.** p. 373—403 (1901); J. de phys. (4) **1.** p. 418—426 (1902).
[83] O. L. Erdmann, J. f. pract. Chem. **85.** p. 391—395 (1862).
[84] C. Erk, Jenaische Zs. f. Med. u. Naturw. **6.** p. 299—324 (1871).
[85] F. M. Exner, Wien. Sitz. Ber. **108**, IIa. p. 1252—1266 (1899).
[86] J. Formánek, Die qualitative Spectralanalyse anorganischer Körper. Berlin bei Mückenberger 1900. p. 101—104.
[87] S. Forsling, Bih. K. Svensk. Vet.-Ak. Handl. **18**, 1. Nr. 4 (1892); ibid. **18**, 1. Nr. 10 (1893).
[88] S. Forsling, Bih. K. Svensk. Vet.-Ak. Handl. **23**, 1. Nr. 4 (1898).
[89] S. Forsling, Bih. K. Svensk. Vet.-Ak. Handl. **24**, 1. Nr. 7 (1899).
[90] S. Forsling, Bih. K. Svensk. Vet.-Ak. Handl. **28**. II. Nr. 1 (1902).

[91] J. H. Gladstone, J. chem. Soc. **10**. p. 219—221 (1858).
[92] W. N. Hartley, Chem. News **53**. p. 179 (1886).
[93] W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **83**. p. 222—246 (1903).
[94] J. J. Hood, Chem. News **52**. p. 271—272 (1885).
[95] K. Hofmann u. G. Krüss, Zs. f. anorgan. Chem. **3**. p. 407—414, **4**. p. 27—43 (1893).
[96] T. S. Humpidge, Chem. News **53**. p. 151—155 (1886).
[97] H. J. Jones, Zs. f. anorgan. Chem. **19**. p. 333—341 (1889).
[98] H. J. Jones, Amer. chem. J. **17**. p. 154—161 (1895). **20**. p. 345—358 (1898).
[99] P. Kiesewetter u. G. Krüss, Ber. chem. Ges. **21**. p. 2310—2320 (1888).
[100] G. Krüss u. L. F. Nilson, Ber. chem. Ges. **20**. p. 2134—2171 (1887); **21**. p. 585—588 (1888).
[101] G. Krüss, Lieb. Ann. d. Chem. **265**. p. 1—27 (1891).
[102] G. Krüss, Zs. f. anorgan. Chem. **3**. p. 44—59, 60—62, 108—111, 353—369 (1893).
[103] G. Krüss u. A. Loose, Zs. f. anorgan. Chem. **3**. p. 92—107 (1893).
[104] Lecoq de Boisbaudran, C. R. **76**. p. 1080—1082 (1873).
[105] Lecoq de Boisbaudran, Spectres Lumineux, Paris bei Gauthier-Villars 1874.
[106] Lecoq de Boisbaudran, C. R. **88**. p. 322, 322—324, 1167—1168, 1342—1345 (1879).
[107] Lecoq de Boisbaudran, C. R. **89**. p. 212—214, 516—517 (1879).
[108] Lecoq de Boisbaudran, C. R. **100**. p. 607 (1885).
[109] Lecoq de Boisbaudran, C. R. **102**. p. 395—398, 483 (1886).
[110] Lecoq de Boisbaudran, C. R. **102**. p. 647—648 (1886).
[111] Lecoq de Boisbaudran, C. R. **102**. p. 902 (1886).
[112] Lecoq de Boisbaudran, C. R. **102**. p. 1003—1004, 1005—1006 (1886).
[113] Lecoq de Boisbaudran, C. R. **108**. p. 165—168 (1889).
[114] Lecoq de Boisbaudran, C. R. **111**. p. 393—395, 409—411, 474—475.
[115] Lecoq de Boisbaudran, C. R. **114**. p. 575—577 (1892); **116**. p. 611—613, 674—677; **117**. p. 199—201, 611—613 (1893).
[116] Lecoq de Boisbaudran, C. R. **121**. p. 709 (1895).
[117] E. Linnemann, Wien. Sitz. Ber. **91**, II. p. 1019—1031; **92**, II. p. 427—432 (1885).
[118] F. Lippich, Wien. Ber. **72**. IIa. p. 355—365 (1876).
[119] G. D. Liveing, Cambridge Proc. **10**. 1. p. 213—214; Cambr. Phil. Trans. **18**. p. 298—313 (1899).
[120] E. Lommel, Wiedem. Ann. **24**. p. 288—292 (1885).
[121] R. Marc, Inaug.-Dissert. München 1902 bei Höfling.
[122] C. Marignac, Arch. sc. phys. et nat. (2) **61**. p. 283—295; Ann. chim. et phys. (5) **14**. p. 247—258 (1878).
[123] C. Marignac, C. R. **87**. p. 281—283; Arch. sc. phys. et nat. (2) **63**. p. 281—283 (1878)
[124] C. Marignac, C. R. **87**. p. 378—381, 578—581; Arch. sc. phys. et nat. (2) **64**. p. 97—107 (1878).
[125] C. Marignac, C. R. **90**. p. 899—903; Arch. sc. phys. et nat. (3) **3**. p. 413—438; Ann. chim. et phys. (5) **20**. p. 535—557 (1880).
[126] C. G. Mosander, Phil. Mag. (3) **23**. p. 241—254 (1843).
[127] C. G. Mosander, Skand. Naturf. Förh. **3**. p. 387—398 (1842); J. f. prakt. Chem. **30**. p. 276—292 (1893).
[128] W. Muthmann u. L. Stützel, Ber. chem. Ges. **32**, 3. p. 2653—2677 (1899).
[129] W. Muthmann u. R. Böhm, Ber. chem. Ges. **33**, 1. p. 42—49 (1900).
[130] W. Muthmann u. E. Baur, Ber. chem. Ges. **33**, 2. p. 1748—1763 (1900).
[131] W. Muthmann u. E. Baur, Ber. chem. Ges. **33**, 2. p. 2028—2031 (1900).
[132] W. Muthmann, H. Hofer u. L. Weiss, Lieb. Ann. d. Chem. **320**. p. 231—269 (1902).
[133] W. Muthmann u. L. Weiss, Lieb. Ann. d. Chem. **331**. p. 1—63 (1904).
[134] L. F. Nilson, Öfvers. K. Vet.-Akad. Förh. 1879, 3. p. 41—51; C. R. **88**. p. 642—648 (1879).
[135] O. Popp, Lieb. Ann. d. Chem. **131**. p. 179—201 (1864).
[136] J. E. Purvis, Cambridge Proc. **12**, III. p. 201—204 (1903).

[137] O. N. Rood, Amer. J. (2) **34.** p. 129—130 (1862).
[138] H. E. Roscoe, J. chem. Soc. **41.** p. 277—282 (1882).
[139] H. E. Roscoe u. A. Schuster, J. chem. soc. **41.** p. 283—287; Ber. chem. Ges. 5. p. 1280 1284 (1882).
[140] H. A. Rowland, Johns Hopkins Univ. Circular **13.** Nr. 112. p. 73—74 (1894).
[141] C. v. Scheele, Zs. f. anorgan. Chem. **17.** p. 310—326 (1898).
[142] C. v. Scheele, Ber. chem. Ges. **32**, 1. p. 409—417 (1899).
[143] C. v. Scheele, Zs. f. anorg. Chem. **27.** p. 53—57 (1901).
[144] P. Schottländer, Ber. chem. Ges. **25.** p. 379—394, 569—599 (1892).
[145] P. Schützenberger et O. Boudouard, C. R. **122.** p. 697—699 (1896).
[146] A. Schuster and T. G. Bailey, Rep. Brit. Ass. 1883. p. 400.
[147] J. L. Smith, C. R. **87.** p. 148—151 (1878).
[148] J. L. Smith et Lecoq de Boisbaudran, C. R. **88.** p. 1167 (1879).
[149] J. L. Smith, Chem. News **48.** p. 13—15, 29—31 (1883).
[150] H. C. Sorby, Proc. Roy. Soc. **17.** p. 511—515 (1869).
[151] H. C. Sorby, Proc. Roy. Soc. **18.** p. 197—207 (1870); Phil. Mag. (4) **39.** p. 450—0 (1870).
[152] J. L. Soret, Arch. sc. phys. et nat. (2) **63.** p. 41—64, 89—112 (1878); C. R. **86.** 1062 1064 (1878).
[153] J. L. Soret, C. R. **88.** p. 422—424 (1879).
[154] J. L. Soret, C. R. **88.** p. 1077—1078 (1879).
[155] J. L. Soret, C. R. **89.** p. 521—523 (1879).
[156] J. L. Soret, J. de Phys. **8.** p. 145—158 (1879).
[157] J. L. Soret, Arch. sc. phys. et nat. (3) **4.** p. 261—292 (1880); C. R. **91.** p. 378—1 (1880).
[158] R. Thalén, K. Svensk. Vet.-Akad. Handl. **12**, 4 (1874); J. de phys. **4.** p. 33—38 75); Rep. physik. Techn. **11.** p. 241 246 (1875).
[159] R. Thalén, C. R. **91.** p. 45 48; C. R. **91.** p. 326—328, 376 378 (1880).
[160] R. Thalén, Öfvers. K. Vet.-Akad. Förh. 1881, 6. p. 13—21.
[161] R. Thalén, Öfvers. K. Vet.-Akad. Förh. 1883, 7. p. 3 16; J. de phys. (2) **2.** 446—449 (1883).
[162] C. M. Thompson, Chem. News **55.** p. 227; Nat. **36.** p. 115 (1887).
[163] C. M. Thompson, Rep. Brit. Ass. 1891. p. 611; Chem. News **64.** p. 167 (1891).
[164] G. Urbain et E. Boudischowsky, C. R. **124.** p. 618—621 (1897).
[165] G. Urbain, C. R. **126.** p. 835—838; **127.** p. 107 108 (1898).
[166] G. Urbain, Ann. chim. et phys. (7) **19.** p. 184 274 (1900).
[167] G. et E. Urbain, C. R. **132.** p. 136—138 (1901).
[168] H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse irdischer Stoffe. Zweite Aufl. Berlin . Oppenheim 1889. p. 208 222.
[169] A. Wägner, Ber. chem. Ges. **36**, 3. p. 3055—3058 (1903).

332. Die seltenen Erden werden in zwei Gruppen getheilt, die Cerit-uppe und die Yttriumgruppe. Zur ersten Gruppe rechnet man: Ce, La, Nd, , Sm, De, Gd, zur zweiten: Sc, Yb, Er, Tb, Ho, Thu, Dys, Pp, Eu, Y, Lu, , wobei ich mit dieser Aufzählung natürlich nicht über die wirkliche cistenz der genannten Elemente ein Urtheil abgeben will.

Das Ce wurde 1803 entdeckt. Im Jahre 1839 fand Mosander [126, 7], dass darin noch zwei andere Erden stecken, die er La und Di nannte. elafontaine bestätigt dies [57].

1878 entdeckte Delafontaine [64] in Samarskit eine neue Erde, die er ecipium nannte, welche Absorption zeigt; bald darauf fand Lecoq [108] eine sorbirende Erde, welche Samarium benannt wurde, und Marignac schied 80 zwei neue Erden ab [125], die zunächst mit $Y\alpha$ und $Y\beta$ bezeichnet wurden.

Die erste war farblos, ohne Absorption, die zweite gelb, mit Absorptionsstreifen. Durch zahlreiche Untersuchungen, an welchen sich namentlich noch Soret [157] betheiligte, liess sich feststellen, dass Y_β identisch mit Sm sei; auch die Absorptionsbanden von De waren identisch mit denen von Sm, und Delafontaine fand nun, dass sein De sich in zwei Erden spalten lasse, deren erste identisch mit Sm, während die zweite, die keine Absorption zeigt, nun den Namen De erhält. Y_α wurde 1886 [111] Gadolinium benannt.

Die Veränderlichkeit des Absorptionsspectrums des Di, je nachdem aus welchem Material es hergestellt wurde, war wiederholt aufgefallen; aber erst 1885 gelang es Auer v. Welsbach [1], die Erde in zwei Componenten zu spalten: Das Neodym, dessen Salze grüne Lösungen geben, und das Praseodym mit rothen Lösungen.

Dass die genannten Körper wirklich einheitliche Elemente seien, ist viel bestritten worden. Brauner [24], Crookes [49, 50], Thompson [162], namentlich Krüss und Nilson [100], Schottländer [144], Bettendorff [17], Muthmann [128] meinen, dass Di oder seine Componenten Nd und Pr sich noch weiter spalten lassen, während andere, wie z. B. Bailey [5—8), Schottländer [144], Scheele [141, 143] einem Theil der Schlüsse widersprechen. Crookes hält auch das Gd für noch zusammengesetzt; von Di glaubt er noch ein Element $D\alpha$ abgespalten zu haben [49], welches durch einen Absorptionsstreifen 443 $\mu\mu$ characterisirt sei.

333. Weit verwickelter ist die Geschichte der Erden der Yttriumgruppe 1788 fand Arrhenius bei Ytterby ein neues Mineral, welches später Gadolinit genannt wurde, nach Gadolin, welcher es zuerst chemisch untersuchte und darin eine neue Erde fand, die er Yttrium nannte. Mosander [126] untersuchte die Erde näher und fand 1842, dass sie sich in drei Componenten spalten lasse, die er nun Yttrium, Erbium und Terbium nannte. Die beiden ersten seien farblos, während die Terbinerde roth sei. Bei einer erneuten Untersuchung konnte Berlin [16] nur zwei Componenten erhalten, das farblose Y und eine rothe Erde, welche Er sei, während er Tb für ein Gemisch von Y und Er erklärt. Popp [135] bestreitet sogar auch die Existenz von Er, sowohl Er als Tb seien Gemische von Ce und Y; die Absorptionsbanden, welche auch er sieht, schreibt er dem Y zu. Delafontaine [57—58] findet dagegen die Angaben Mosanders richtig, Y habe kein Absorptionsspectrum, wohl aber Er und Tb; er veröffentlicht Zeichnungen derselben.

Bahr und Bunsen können wieder nur zwei Componenten erhalten [4], eine farblose, das Y, und eine rothe Erde, welche sie Er nennen. Cleve und Hoeglund [43] kommen zu demselben Schluss. Delafontaine hält aber seine Ansicht aufrecht [59]; er bemerkt, dass Berlin und Bahr und Bunsen eine farbige Erde Er genannt haben, während nach Mosander das Er farblos und das Tb farbig ist. Diese Autoren hätten also sagen müssen, Er existire nicht, statt dass sie das Tb leugnen; sie haben im Vergleich zu Mosander die Namen der beiden Erden vertauscht. Aber diese Vertauschung

t bestehen geblieben. Marignac [122] bestätigt die Existenz dreier Erden. elafontaine [61] stellt 1878 das Tb in relativer Reinheit her, glaubt dabei ier noch eine vierte Erde zu finden, welche er [62] Philippium benennt.

Smith [147] behauptet, die neue Erde seinerseits schon 1877 dargestellt i haben und nennt sie Mosandrum, allein Delafontaine [63] und Marignac 23] zeigen, dass das vermeintliche Mosandrum identisch mit Tb ist. 1879 ebt auch Cleve die Existenz von Tb zu [34].

Inzwischen waren weitere neue Erden gefunden worden. Soret [152] itte bei der Untersuchung der Absorptionsspectra der mit Er verwandten rden Banden gefunden, die zu keinem bekannten Elemente gehörten, und unte die Erde zunächst X. Dann meinte auch Delafontaine [64] neue bsorptionsbanden zu sehen, Marignac [124] findet sie ebenfalls und nennt s zugehörige Element Ytterbium. Auch Lecoq [106] und Soret finden ue Banden. Nilson stellt 1879 Yb dar und findet dabei eine neue Erde ne Absorption, die er Scandium nennt [134]. Lecoq [107] nennt die seine unden erzeugende Erde Samarium. Cleve findet noch zwei neue Erden, olmium und Thulium [32]. Soret [155] und Lecoq [107] zeigen, dass Holum identisch mit dem X von Soret, und dem stimmt Cleve [33] zu, ährend er die gleichzeitige Angabe von Soret, dass X und Holmium auch eich Delafontaines Pp sei, bestreitet. Tu, dessen Existenz Soret für hr zweifelhaft erklärt hatte, stellt Cleve [36] reiner her, und Soret [157] kennt nun sowohl dieses Element an, als auch dass Ho nicht gleich Pp sei. r Irrthum war dadurch entstanden, dass das Pp nicht rein war und daher Banden von Ho enthielt; Delafontaine findet das 1880 selbst [66], beuptet aber weiter die Existenz von Pp als einer Erde ohne Absorption. ecoq findet 1886, dass er Ho in zwei Theile spalten könne, die von den sher dem Ho allein zugeschriebenen Hauptabsorptionsstreifen bei 753, 640, 6, 451 je zwei enthalten. Dem einen Element mit den Streifen 640 und 6 bleibt der Name Holmium, das andere wird Dysprosium genannt [102, 103].

Aus der neueren Zeit ist die Einführung noch zweier neuen Elemente zu wähnen, des Victoriums durch Crookes [56] und des Europiums durch Deırçay [73, 77] [1]. Im übrigen haben die zahlreichen Untersuchungen, namenth von Krüss und seinen Mitarbeitern, von Crookes, von Lecoq vielfach die sher angeführten Elemente angezweifelt, meist sie für noch sehr zusammensetzt oder für Gemische bekannter Erden erklärt. So geben z. B. Hofmann d Krüss [95] an, Holmium bestehe noch aus 7 Componenten, und ähnlich ssert sich Forsling [91].

334. Es sind dabei namentlich drei ganz verschiedene Untersuchungsthoden benutzt: 1. Die Beobachtung der Absorptionsspectren von verschienen Fractionen oder von Präparaten aus verschiedenen Mineralien. Dabei gt sich oft, dass einzelne Banden, die dem gleichen Element zugeschrieben

1) Ein von Barrière vermeintlich gefundenes neues Element, das Lucium, scheint h den Untersuchungen von Urbain und Crookes sicher nicht zu existiren.

werden, in sehr verschiedenen relativen Intensitäten auftreten oder auch ganz fehlen können. Aus solchen Beobachtungen hat namentlich Krüss auf verschiedenen chemischen Ursprung schliessen wollen. Mir scheinen diese Schlüsse sehr bedenklich[1]: Die Absorptionsspectra sind äusserst variabel, ohne dass wir bisher eine Ahnung von den Gründen hätten. Es scheint, dass kleine Beimengungen unter unbekannten Bedingungen einzelne Banden beeinflussen. Man vergleiche dazu § 345. Ich will hier nur auf ein Beispiel hinweisen. Liveing [119] giebt auf Tafel 19 Photographien des Absorptionsspectrums von Didymchlorid in Alcohol, wenn die Lösung neutral und wenn sie sauer ist; im letzteren Falle ist die Mehrzahl der Banden vollkommen verschwunden.

2. Crookes benutzt die Tatsache, dass wie andere Körper, so auch die seltenen Erden, im Vacuum den Kathodenstrahlen ausgesetzt, phosphoresciren. Sie zeigen dabei ein discontinuirliches Spectrum mit zahlreichen characteristischen Banden und scharfen Linien. Auch die Bedingungen dieser Erscheinung sind trotz zahlreicher Arbeiten von Crookes und Lecoq noch gar nicht aufgeklärt, die Gründe für Veränderung des Spectrums meist unbekannt, so dass Schlüsse auf neue Elemente aus dem Fehlen oder Auftreten einzelner Phosphorescenzlinien höchst bedenklich erscheinen. Erst kürzlich haben Baur und Marc[2]) nachgewiesen, dass alle bisher dem Y, Gd, La zugeschriebenen Phosphorescenzerscheinungen nur von Verunreinigung mit Er, Nd, Pr herrühren, dass andere Erden ihre Spectra beeinflussen, u. s. w.

Durch solche Phosphorescenzreactionen hat Crookes das Victorium gefunden.

3. Eine dritte Methode ist von Lecoq eingeführt, ausser ihm noch von Demarçay benutzt worden. Bei der Erzeugung der Funkenspectra von Lösungen muss bekanntlich die Lösung der negative Pol sein. Nun fand aber Lecoq[3]), dass in einzelnen Fällen ein besonderes characteristisches Spectrum auftritt, wenn man die Stromrichtung umkehrt; Lecoq spricht von „spectres de renversement." Grade bei Lösungen von seltenen Erden soll die Methode characteristische Banden geben. Es scheint, dass es sich hierbei auch um eine Art Phosphorescenz handelt; doch wissen wir von dem Wesen der Erscheinung noch gar nichts, und darauf gegründete Schlüsse werden mit grosser Vorsicht anzunehmen sein.

335. Nach dieser gedrängten historischen Uebersicht über die Entwickelung der Kenntnisse der seltenen Erden, will ich zur Besprechung der Absorptionsspectra übergehen.

Es sind von den verschiedenen Beobachtern verschiedene Salze der Untersuchung unterzogen worden, und dabei vielfach etwas andere Lage der Streifen

1) In gleichem Sinne sprechen sich auch Muthmann und Stützel aus (128).

2) E. Baur und R. Marc, Ueber die Luminescenzspectren der seltenen Erden. Ber. chem. Ges. **34**, 2. p. 2460—2466 (1901).

3) Lecoq de Boisbaudran, Sur un nouveau genre de spectres métalliques. C. R. **100**. p. 1437—1440 (1885). — Siehe dies Handbuch Bd. I, § 228.

·funden worden. Man müsste also, streng genommen, jedes Salz gesondert ·handeln. Bei näherer Betrachtung der vorliegenden Zahlen erweist sich das ›er als überflüssige Mühe; es zeigt sich, dass, wo mehrere Bestimmungen r dasselbe Salz vorliegen, die Angaben oft stärker abweichen, als die deslben Beobachters für verschiedene Salze. Die Unsicherheit in der Lage r Absorptionsbanden wird noch wesentlich dadurch gesteigert, dass die rschiedenen Beobachter ganz verschiedene Concentrationen und Schicht-:ken benutzt haben, wobei die unscharfen Bänder sich oft erheblich und unmmetrisch verbreitern. Man müsste also in genauen Tabellen nicht nur die ·t des Salzes, sondern auch Concentration und Schichtdicke berücksichtigen. ıdurch würden aber die Tabellen zu einem solchen Umfange anschwellen, ıss alle Uebersicht verloren gehen würde, es müssten eben alle vorliegenden ıhlen abgedruckt werden. Es scheint mir das aber unzweckmässig; hier :rd es sich vielmehr darum handeln, einen Ueberblick über das ganze Specım zu gewinnen, wie es durch die Lage der Absorptionsmaxima charakrisirt ist. Dazu kommt noch, dass viele der Messungen offenbar nur sehr he Annäherungen darstellen, und selbst bei besseren Messungen, wie sie B. von Krüss und seinen Mitarbeitern geliefert sind, finden sich in verhiedenen Abhandlungen für dieselbe leidlich scharfe Bande Differenzen bis 10 Å. — Aus allen diesen Umständen scheint es mir zur Zeit unmöglich, ɜ Angaben bis auf 1 A. genau machen zu wollen, obgleich z. B. Dennies d Dales [78] noch die Zehntel anführen.

Bei einzelnen Salzen, z. B. denen des Nd, findet sich nach verschiedenen ıtoren, z. B. Liveing [110], Auer [1] eine zunehmende Schärfe mit abhmender Concentration, während bei anderen, z. B. Pr, ein solcher Einfluss :ht sichtbar ist. Dagegen gilt allgemein die Regel, dass feste Krystalle erblich schärfere Banden zeigen, in dünner Schicht oft die Banden noch in ɘhrere schmale Linien zerfallen lassen, also das Spectrum erheblich com-iciren. Die Linien, welche sichtbar werden, hängen dabei von der Schwingungs-:htung des durchgehenden Lichtes ab, d. h. die Krystalle sind polychroitisch. ıs wurde zuerst von Bunsen für das Di-Sulfat, dann von Schuster und ailey für das Chlorid angegeben. Sehr eingehend hat sich ferner Becquerel t verschiedenen Di-Krystallen beschäftigt [13 und 14], und Dufet [82] hat essungen und Zeichnungen für die Spectra von Nd und Pr geliefert, die entɘhen, wenn Licht nach der ersten und zweiten Mittellinie und nach einer ttleren Richtung durchgeht. Namentlich bei Pr sind die Unterschiede sehr heblich.

Nach Becquerel sollen sich nur die Intensitäten ändern, so dass einzelne ınder verschwinden können, während die Wellenlängen der auftretenden ınder identisch bleiben; nach Dufet ist das aber nicht ganz richtig.[1]) ergl. § 100.)

1) Es sei hier noch erwähnt, dass in vielen Mineralien Absorptionsbanden der seltenen den auftreten, so in den Zirconen, in Strontianit, Leucophan, Parisit, Turnerit, Scheelit

Daraus ergiebt sich, dass man die Messungen an Krystallen nicht direct mit denen an Lösungen vergleichen kann, wenigstens nicht in allen Fällen. Wenn freilich an der Stelle einer breiten Bande der Lösung einige schärfere Linien im Krystall auftreten, wird man das als Auflösung der Bande betrachten können.

336. Das bandenreichste Spectrum liefert Nd, und mit ihm will ich beginnen. Da es erst im Jahre 1885 durch Auer [1] als Componente das Di erkannt worden ist, so finden sich die Messungen seiner Banden früher unter denen das Di. Es wird keinen Werth haben, diese alten Messungen sämmtlich anzuführen; ich begnüge mich damit, sie aufzuzählen.

Gladstone [91] bemerkte zuerst 1858 zwei Absorptionsbanden, in Wahrheit die Bandengruppe zwischen 590 und 570 und die zwischen 530 und 510. Dann giebt Erdmann [83] an, er habe 7 Streifen gesehen, Rood [137] sieht 12 und liefert eine kleine Zeichnung. Dann folgen Angaben von Delafontaine [58], Bahr und Bunsen [4], Bunsen [29], Bührig [28], der 1875 in der Lösung 11, im Krystall 22 Streifen findet und eine Abbildung giebt. Lecoq giebt in seinem Werke [105] eine schöne Zeichnung für das Chlorür mit 21 Bändern. Von nun an beginnt die Periode der Scheidung der seltenen Erden, und in zahllosen Abhandlungen werden einzelne Di-Banden gemessen. In ausgiebigerer Weise wird Di berücksichtigt von: Becquerel [10, 11, 12], Bettendorff [17], Brauner [24], Dennies und Dales [78], Dimmer [79], Forsling [87], Liveing [119], Smith und Lecoq [148], Soret [152, 153, 157].

Für die getrennten Erden, Nd und Pr, finden sich Angaben, namentlich bei folgenden Autoren:

Für Nd: Boudouard [22], Dimmer [79], Exner [85], Formánek [86], Forsling [87], Muthmann und Stützel [128], Schottländer [143], Urbain [166], Auer [1a], Wägner [169].

Für Pr: Bettendorff [17], Exner [85], Formánek [86], Forsling [87, 88], Scheele [141], Schottländer [144], Urbain [166], Auer [1a].

Die Einheitlichkeit beider Erden ist viel bestritten worden. Namentlich Krüss und Nilson [100] finden, dass in verschiedenen Lösungen von seltenen Erden fast jede einzige der zahlreichen Absorptionslinien von Di sich in Bezug auf Intensität oder Vorhandensein anders verhält, als die übrigen: sie glauben daraus schliessen zu müssen, dass die Banden verschiedenen Elementen angehören, und bezeichnen die problematischen Componenten, welche durch je eine Absorptionslinie charakterisirt sind, mit Di_α bis Di_ι; daneben wird noch eine Gruppe von 6 Linien mit Di bezeichnet. Es wäre also Di nicht in 2, sondern in 10 Componenten zu spalten. Gegen sie erklärte sich namentlich Bailey [5—7], aber auch Schottländer [144] und andere. Uebrigens war schon vorher die Einheitlichkeit bezweifelt: Brauner [24] meint, es seien wenigstens 3 Componenten da. Demarçay [69] wies darauf,

Man findet darüber zahlreiche Angaben in den erwähnten Abhandlungen von Becquerel ferner bei Cossa [45], Church [31], Sorby [150, 151], Linnemann [117].

n, dass im Di zwei Banden vorkommen, 476 und 462, die Auer weder dem r noch dem Nd zurechne, die also zu einem dritten Element gehören müssten; ute werden beide Banden dem Nd zugerechnet, auch von Auer [1a]. — Dann t Crookes [49] verschiedenes Verhalten der Nd-Linie 579 einerseits, 482, 69, 444 andererseits bemerkt; später [53] nennt er ein hypothetisches Element, elches 476 erzeugen soll, Dα. — Auch die weiteren Untersuchungen von rüss und seinen Mitarbeitern bestätigen die unabhängige Veränderlichkeit er einzelnen Banden. Thompson schliesst, Di enthalte 5 Componenten [162]; ettendorff findet, man könne Pr so fractioniren, dass nur drei Banden, 0, 468, 445, sichtbar seien. Scheele behauptet zwar, das rühre davon her, ss Bettendorffs Präparat sehr unrein, reich an La gewesen sei [141, 143], lein das ist unrichtig, wie ich weiss. Auch Forsling nimmt die Existenz n zwei Arten Pr an [87], und Muthmann und Stützel [128] meinen ebenlls, Pr sei noch zusammengesetzt. Böhm [21] vertritt die Ansicht, Pr entlte noch 3 Componenten. Dem gegenüber vertritt Scheele die Einheitlicheit von Pr, und neuerdings sagt Auer [1a] nicht nur, Pr und Nd seien unrlegbare Elemente, sondern sie seien die einzigen Bestandtheile des alten Di.

Mir scheint die Frage noch nicht spruchreif; die Absorptionsspectren d ihre Veränderlichkeit sind noch lange nicht genügend untersucht; es wäre bedingt nöthig, für sie Curven nach der Art von Hartley zu ermitteln[1], ler noch besser, die ganzen Spectra zu photometriren, freilich eine ungeure Aufgabe. Ferner müsste die Veränderlichkeit der Spectra eines bebigen Präparates unter allen möglichen Bedingungen des Lösungsmittels, satzes von Säure u. s. w., Zusatzes anderer Erden untersucht werden. Minstens aber müsste man verlangen, dass von den vermeintlichen Componenten ch Emissionsspectra untersucht würden.

Nach Wägner [169] ändert sich das Spectrum erheblich durch Zusatz n Phosphorsäure.

Ich gebe im Folgenden Zusammenstellungen der Messungen über Nd und , wobei ich die Angaben, welche mir am zuverlässigsten in spectroscopischer ziehung erscheinen, vorausstelle. Die Vergleichung der verschiedenen Anben ist nicht frei von Willkür; oft giebt ein Beobachter den Ort einer Bande ade zwischen den Banden anderer Beobachter, und man weiss dann nicht, er eine besondere Bande gemessen hat, oder ob mehrere Bänder bei ihm einem zusammengeflossen sind; ich habe meist das letztere angenommen. enn Angaben für verschiedene Concentration oder Schichtdicke vorliegen, finden sich manche schwache Banden nur bei der am stärksten absorbinden Schicht, bei welcher stärkere Banden schon zusammengeflossen sind, er sich enorm verbreitert haben. In solchen Fällen entnehme ich die staren und die schwachen Banden verschiedenen Lösungen. — Endlich ist in zug auf die Tabellen zu erwähnen, dass manche Autoren die Wellenlängen

1) Forsling giebt zwar solche Curven, allein sie scheinen mir nicht genügend.

nicht angeben, sondern nur eine Zeichnung, z. B. Auer (1); dann habe ich aus der Zeichnung die λ so gut wie möglich abgelesen.

Becquerel giebt bei seinen Untersuchungen über verschiedene Krystalle und verschieden behandelte Salze viel mehr Banden, die aber so ausserordent-

337. **1. I**

	Schottländer	Formánek	Forsling	Krüss	Exner	Liveing	Dimmer	Urbain
Jahr	1892	1900	1893	1888	1899	1899	1897	1900
Nr.	144	86	87	100	85	119	79	166
Bezeichnung nach Krüss	7918							
	7380							
Di α	7297	7291		7283				—
Di		—		7080				—
	6980							—
Di $\varkappa$	6875	6906	6892	6907		—		—
Di β	6775	6794	6798	6794	675	679	676 661	679
	6710	—	6720				—	—
	650?							—
	6360		6360					—
	6293	—	6285	—	—		630	—
Di	6250		6250	6261				—
Di	6225	6235	6215	6211		623	622	—
Di	5865	—	—	5920	588 - 572	590 - 570	5925 - 567	—
	5882	—	5884		—			—
Di γ	5807	5797	5808	5803		—		—
	5783	—	5785	5792	5795			579 (dre
Di γ	5756	5730	5754	5753				—
	5736		5733	—	574	—	—	—
	5717		5716	—	—			
	—			—				—
				—			537 535	—
Di	5318	5317	5323	5313		531		532
Di	—	—		5300				—
Di $\varkappa$	5257	—	5254	5252		528 520	529 - 515	
	5219	5222	5216	5215	5235	(4 Bänder)		522
Di δ	5204	5209	5205	5209			—	
Di			—	5146				—
Di ε	5118	5120	5120 - 5110	5112	512	510 (d)	5125 - 498	512
	5088	5096	5089	—				509
	4880	—		—	—			
Di ζ		4821		4820	483	483	4815 — 4795	—
	4739	4759	4745	—	476	476	4725 — 467	
Di η	4690	4695	4698 — 4680	4690	470	469		471
	—	4614	4595	—	462	462	—	46
Di ϑ, ι		4448	4458 — 4452	4451, 4441	443	444	4455 — 439	—
Di $\varkappa$		4341	4340 — 4325	4340		433		—
	4288, 4270	4277	4273	—	427	427	—	42
	—	4173			—	418		—
			—	—		415	—	—

ch von Fall zu Fall verschieden sind, dass sie sich in die allgemeine Tabelle icht einordnen lassen. Ich verweise für sie auf die Originalabhandlungen 13, 14]. Ich nehme von den Zahlen von Lecoq und Liveing, die sich auf)i beziehen, die heraus, die zweifellos den einzelnen Componenten entsprechen:

t	Boudouard	Becquerel	Demarçay	Lecoq	Drossbach	Wägner	Auer	Böhm
	1898	1883	1887, 1898	1874	1902	1903	1903	1902
	22	11	71, 74	105	80	169	1 a	20
		872?	—	—	—	—	—	—
		796	—	—	—	—	—	—
		743?	—	—	—	—	740—735	—
5		—	7324	7307	—	—	735—727	7220
		7070	—	—	—	—	—	—
	—		—	—	—	—	—	6980
	—		6910	—	—	—	—	—
	678	—	—	—	—	6773	678	6815
	—		6731	6720	—	—	673	673—669
	—	—	—	—	—	—	—	—
		6335	6373	6363	—	—	634	6360
		6295	6292	6282	—	—	—	—
			—	—	—	—	—	—
		—	6234	6225	—	—	—	6230
	5915—584	5872	—	—	588—566	5888	587—571	587—571
	584—571	5830	—		—	5828	584	—
		5797	—	—	—	—	580	—
	—		5783	5773	—	5783	577 doppelt	—
			—	—		5753	—	—
		—	—	—	—	5743	5735 d?	—
		5717	—	5700		5715	5718 d?	—
		—	—	—	—	—	5687	—
		—	—	—	—	—	—	—
	—	5295	532	5312	—	5312	5320	5320
			—	—	—	—	—	—
	523 519	5239	—		527—519	5255	5270	—
	—	5228	522	5222	—	5218	5236	5220
	—	5204	—	5194	—	5202	5210	—
	—		—		516	—	—	—
	512 508	5115	5109	5124	510—503	5124	5128	—
	—	5090	—	5087	—	5087	5094	5105
		—		—	—	—	—	—
		—	—	4822	—	4813	—	—
	—	4755	4768, 4734	4758	478	4752	4755	4750
	—	—	4691	4691	471	4686	4690	—
	—	—	4624	4618	463	—	4645—4560	4600
	—	—	—	4441		4456—4426	—	—
	—	—	—	—		—	4334—4315	4330
—	—		4294, 4281	4275	4275	4277	4275	428 426
—	—		420	—		—	4187—4171	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—

	Schottländer	Formánek	Forsling	Krüss	Exner	Liveing	Dimmer	Urbain
Jahr	1892	1900	1893	1888	1899	1899	1897	1900
Nr.	144	86	87	100	85	119	79	166
Bezeichnung nach Krüss						406		
						403		
				–	–	391		
Di κ			3806, 3800	–		380		
						375		
				—	—	364		
			3540–3532		356 352	358–350		
				–	3495 346	(4 Bänder)		
	—			—	335 343	338, 329		

Angaben für die Absorption durch Di-Glas findet man unter Anderem b

338. **2. P**

	Schottländer	Formánek	Forsling	Krüss	Auer	Exner Prisma	Exner Gitter
Jahr	1892	1893	1898	1888	1903	1899	1899
Nr.	144	87	88	100	1a	85	85
Bezeichnung nach Krüss							
	–	—		– –			
			—				
	5967	5969	5965		596	5955	601–58
				—		5955 593	—
Di	5900	5904	5917	5915	592 587	583 585	590–58
	—	—	5889 5850				
Di ζ	4811	4821	4832 4822 4813	4820	4824 481	481–479	492, 482
Di η	4689	6495	4687	4690	4706 4662	470–465	470
Di ϑ, Di ι	4439	4441	4455–4445	{4451? {4447?	4478 4403	4475–4405	448
	—		4435 4415				–
	–	–	3540			—	
	—		3530			–	
	—	—	—				346

Die Zahlen von Dufet für Krystalle weichen von den für Lösungen gegeben Original [82] verweisen muss.

339. **3.**

	Formánek	Forsling	Krüss	Demarçay	Bettendorff	Becquerel	Dufet Krystal
Jahr	1900	1893	–	1900	1891	1883	1902
Nr.	86	87	–	75	18	11	93
	—		—	—		1267–1239	–
		—	—	—		1097 1079	–
Sm β	5588	5600	5586	559	5590–5582		5580
	5282	—	—	529	—		5260
Nd?	5211						5228

	Boudouard	Becquerel	Demarçay	Lecoq	Drossbach	Wägner	Auer	Böhm
	1898	1883	1887, 1898	1874	1902	1903	1903	1902
	22	11	71, 74	105	80	169	1 a	20
					—	—	—	—
		—			—	—	—	—
						—	—	—
							—	—
						—	—	—
					—	—	—	—
47					359, 356, 351	—	—	—
		—			—	—	—	—
85					337—328		—	—
					300	—	—	—

157], Lommel [120] und Dimmer [79].

an	Scheele	Bettendorff	Becquerel	Liveing	Aufrecht	Drossbach	Böhm
	1898	1891	1883	1899	1904	1902	1902
	141	18	11	119	2	81	20
			872?		—		—
			796?		—		—
			743				—
	—	731 730?					—
	5967			596	5955	602 578	—
			—				—
	5917			590 570	5901		5896
						—	—
	4820	482—480	4819	483	4820	488—478	4812
	4690	468	4690	469	4689	476 460	4690
	4451 4447	445	4447	444	4440	456 428	4440
	—	—	—	—	—	—	—
							—
						—	—
		—		—	—	—	

h unter einander für verschiedene Richtungen so sehr ab, dass ich auf das

t.

Soret	Lecoq	Schottländer	Exner	Thalén	Böhm	Drossbach
—		1892	1899	1883	1902	1902
—		144	85	161	20	81
—			—	—	—	—
—						—
559	559			5590—5560		—
—	—			—	—	—
—		—				—

	Formánek	Forsling	Krüss	Demarçay	Bettendorff	Becquerel	Dufet Krystal
Jahr	1900	1898	—	1900	1891	1883	1902
Nr.	86	87		75	18	11	93
Sm β	5005	5001	5015—497	498	5039 4995		5040—50
	—				4990 (Kryst.)		4986
	4892	—	4888?		—		4906
Sm β	{4880	4804—4783	4777	476	4885 4736	—	4847 48
	{4750	4761 4727	—	—	—		4796—47
				—		—	4726 47
Sm β	4634	4632	4632	463	4690 4619		4670—46
Nd?	—				—		4618—46
	4530			453	—	—	4516
	4436	4443 4383		443	—		4474 4
Sm α	4175	4177 4157	4167	417	4220 4151		—
Sm β	4090	4083 4077	4090	407		—	—
	—	4035 4030	—	}402			—
		4016—4007	—		—	—	—
	—	3942—3932			—	—	—
		3906		390	—		—
	—	3752—3742	—	375	—	—	—
		3738—3732	—	—		—	—
	—	3630—3615	—	362		—	—
		—	—	—			—
		—	—	—		—	—

340. 4.

	Forsling	Formánek	Krüss	Thalén	Liveing	Exner	Denni und D
Jahr	1899	1900	—	1888	1899	1899	1902
Nr.	89	86	—	101	119	85	78
	—	—			—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—
	—		—	—		—	—
	—	—	—	—	—	—	—
	6665	6671	—	668—666	—	669	667
	6530—6515	6535	6547	6545—6515	653	655—652	652
	6483	6490	—	6515—6475	—	649	648
	5490	5489	—	—	549—536	—	—
	5412	5410	—	5415—5400	(4 Banden)	543	541
	—	—	—	—	—	—	—
	5231	5232	5231	5235—5225	527, 528	525—523	522
	5202—5188	—		5225—5185	520	523—520	518
	4910—4905	4916	—	—	491	495—490	—
	4871	4875	—	4877—4865	488, 486	489—486	—
	4848—4842	—	—	—	—	—	—
	—	4745	—	—	472	—	—
	—	4685	—	—	467	—	—
	4536—4532	—	—	—	454	4585—449	—

Soret	Lecoq	Schottländer	Exner	Thalén	Böhm	Drossbach
		1892	1899	1883	1902	1902
		144	85	161	20	81
500	501—500	—	—	5015—4970	—	—
—	—	—	—	—	—	(499)
489	489		—	—	—	—
480	486—474	—	—	4860—4720	484—476	486—475
			—	—	—	—
			—	—	—	—
4635	4635	4627	—	4660—4600	465—460	470—462
		—	—	—	—	—
		4500		—	—	—
—	—	4330	—	4450—4370	—	—
η 419—415	417	418		4185—415	418—415	420—413
ϑ' 408—406			—		—	(407)
—	—	403	404—400	von 409 an	—	403
ϑ 400	4007.5	—	—	—	—	—
—	—		—	—	—	—
—	—	—	—		—	—
μ 376—372				—	3750—3730	377
			—	—		
ν 364—360		—	—		364—360	365
ω 344		—	—		344	349, 347
—	—	—	334—271		—	336—328—318

el	Bahr und Bunsen	Delafontaine	Soret	Lecoq	Marc	Hartley	Drossbach	Böhm
	1866	—	—	1874	1902	1903	1902	1902
	4		—	105	121	93	81	20
	—	—	—			—	—	—
	—	—	—	—		—	—	—
	—	—		6985	—	—	—	—
	679—675	678		6837	—		—	—
	—			6670	668—666		—	6660
	—	—	—	6534	654—651	—	—	6565
	648	647		6492	651—647		—	6420
	550—548		—	5490	—		—	—
	544—541	—		5433, 5409	5415—5400	—	540	—
	—	—		5363	—	—	536	—
	526—520	521—516		5278, 5231	5235—5225	5227	(529)	—
		—	—	5208, 5189	5185	—	526—518	—
	494—486	—		4921	—	4990	496—492	—
	—	—	486	4874	4877—4865	—	490—485	—
	—	482	—	4855	—	—	—	—
	—	—	—		—	—	(476)	—
	—	—	468		—	—	—	—
	457—450	—	—	—	—	4550	460—449	—

	Forsling	Formánek	Krüss	Thalén	Liveing	Exner	Dennies und Dales
Jahr Nr.	1899 89	1900 86	—	1888 161	1899 119	1899 85	1902 78
	4500—4494	4499	—	4515—4478	449		—
	4427	4423	—		441	4445—4415	
					422		
	4184	4166			418—415		
	4071—4066			—	407	—	
	4058			—			—
	4050				404	4035	
					402—396		
	3795—3789	—			379	3795—378	
					377	3765—375	
		—			367		
	3645—3642				365	365—3645	—
	3638—3635			—	363		
	3590—3586				357		
	3561	—					
					353	—	
						327—292	

Auch Hartley [89] giebt das letzte von Exner gesehene Band bei Erbium

341. 5. Holmium.

Forsling	Krüss	Formánek	Dennies u. Dales	Cleve	Lecoq	Soret	Becquerel
1902 90	1887 100	1900 86	1902 78		1886 112	1880 157	1883 11
—		—			—	—	890?
						804?	841?
—	7565	—			— Dy	7535	
6574—6561	—		—				
6408	6404	6401	6405	6425—6400	—	6404	
5434	5426						—
5405							
5359	5363	5364	5363	5360		5363	
5205—5202							—
4854—4848	4855	—	—			4855	
4736—4727	4745				4737	4745?	
4675	—		—				—
4528—4500	4526				— Dy?	453—449	
4274—4267	4285				— Dy?	430?	
4221—4216		—				—	
4174—4172							—
4161—4155		—		—	—	4145	
3995—3937		—					
3885—3878					—	389—387	
3870—3865		—			—		
3652—3645				—		368—360	
3540—3490				—	—	353—347	—
—	—					340—336	—
					—	3325	
						327	—
—				—		270—240	
	—					2195	—

…erel	Bahr und Bunsen	Delafontaine	Soret	Lecoq	Marc	Hartley	Drossbach	Böhm
3	1866	—	—	1871	1902	1903	1902	1902
	1			105	121	93	81	20
		448 440		4515	4515—447	—	—	—
			4125	—	—	—	—	—
			—		—	—	423—417	—
				—	—	4181	—	—
			408 4015		—	—	—	—
						—	—	—
					—	4024	—	—
			—		—	3870	383	—
			380—3785			3799	—	—
					—	—	—	—
					—	—	369	—
			365 3635		—	3656	—	—
					—	—	—	—
			357			—		—
							355	—
			—			3192		—
							330, 294	—

t, in dünner Schicht bei 304—297; dasselbe gehört aber zu NO_2.

342. 6) **Dysprosium.** Lecoq [112] giebt für dies Element: 7565, 4750, 4515, 4275; Urbain [166] 474 und 453—450; Dennies und Dales [75] führen 4501.3 an.

7) **Thulium.** Cleve und Thalén [32, 35, 159] geben 6840 und 4650: Krüss und Nilson dieselben Zahlen, Kiesewetter und Krüss: 6837; Dennis und Dales messen 6832.4, Formánek führt 6839. Forsling [89], 7015, 6845—6828, 6593—6585, 4643—4638, 3604—3595.

8) **Decipium.** Nach Delafontaine [64, 67] soll dies Element namentlich durch Banden bei 464 und 416 charakterisirt sein. Dieselben Banden (?) werden sonst dem Samarium zugeschrieben.

9) **Europium.** Demarçay [75] sieht folgende Banden: 590 sehr schwach, unscharf, 570 schwach, sehr scharf, 535 ziemlich schwach, unscharf, 525 scharf, deutlich, 469 scharfes Band, stärkste des Spectrums, 3955 stark, 3855 unscharf ziemlich schwach.

343. Es sind damit alle Zahlen vereinigt, die einigermassen glaubhaft sind. Sonstige Angaben über Absorptionsbanden in Tb[1]), Gd, Y, Ce usw., z. B. von Exner [85] oder in den zahlreichen Publicationen von Soret, sind im Allgemeinen nur Beweise für Verunreinigungen der untersuchten Präparate.

Ueberblickt man die gegebenen Tabellen, so findet man, dass eine gewisse Zahl von Absorptionsbanden ziemlich genau bekannt ist, und auch wohl zweifellos der Ursprung festgestellt ist; für die weitaus grössere Zahl aber ist weder die Wellenlänge genügend sicher, noch der Ursprung, da bei den verschiedenen Elementen Banden angegeben werden, deren Verschiedenheit

1) Nach Marc (Dissert. München 1902) soll zu Tb wahrscheinlich ein Absorptionsband 454—449 gehören; Forsling misst dasselbe 4535—4490 als äusserst schwach.

bei der grossen Fehlergrenze der Messungen nicht nachweisbar ist. Natürlich werden in vielen Fällen auch wirklich Banden verschiedener Elemente in dieselbe Gegend des Spectrums fallen, — Schottländer führt einige solche Fälle an, — allein man kann das doch kaum überall annehmen.

Zur practischen Verwendung der Absorptionsspectra wäre es wünschenswerth, eine nach Wellenlängen geordnete Tabelle aller Banden aufzustellen. Im Folgenden habe ich einen solchen Versuch gemacht, wie es schon Krüss und Nilson gethan haben, die aber nur die eigenen Messungen verwenden; sie sind dabei im Vortheil durch die Homogenität des Zahlenmaterials, aber weniger vollständig. Zum Vergleich gebe ich auch diese Liste, während ich selbst aus den verschiedenen Beobachtungen einen möglichst richtigen Mittelwerth abzuleiten versucht habe.

		Krüss u. Nilson				Krüss u. Nilson				Krüss u. Nilson	
7565	Dy			570	Eu			469	Nd, Pr, Eu	4690	Di
738	Nd			559	Sm	5586	Sm	468	Er	–	
731	Pr			549	Er			4650	Tu	4650	Tu
729	Nd	7283	Di	541	Er	5426	X	464	De		
		7164	?			5399	?	4633	Sm	4632	Sm
		7080	Di	5363	Ho	5363	X	461	Nd		
690	Nd	6905	Di	535	Eu	5336	?	453	Sm	4526	X
6840	Tu	6840	Tu	5315	Nd	5313	Di	4515	Dys	–	
6795	Nd	6794	Di	528	Sa	–		450	Er		
672	Nd	–		525	Nd, Eu	5252	Di	441	Nd, Pr	4451	Di
667	Er			523	Er	–		—		4447	Di
654	Er	6547	Er	5220	Nd	5231	Er	443	Sm	—	
649	Er	–		5207	Nd	5215	Di	442	Pr, Er		
6404	Ho	6404	X	519	Er	–		434	Nd	4340	Di
636	Nd			5146	Nd ?	5146	Di	428	Dys	—	
629	Nd	—		5115	Nd	5124	Di	427	Nd	—	
625	Nd	6261	Di	509	Nd			422	Er	—	
622	Nd	6211	?	5005	Sa	5004	Sm	418	Er	—	
5967	Pr	—		492	Er			4175	Nd		
5910	Pr	5915	Di	489	Sm	4888	?	417	Sm	4167	Sm
590	Eu	—		487	Er			416	Er, De		
583	Nd	–		4855	Ho	4855	X	414	Ho	–	
5805	Nd	—		482	Nd, Pr	4820	Di	408	Sm	4090	Sm
5785	Nd	5792	Di	480	Sm	4777	Sm	407	Er		
5755	Nd	5754	Di	476	Nd			404	Er	—	
5735	Nd	—		475	Dy			403	Sm		
5717	Nd	—		474	Er, Ho	4745	X	401	Sm	–	

Ausser den in meinen Listen angeführten Banden haben verschiedene Beobachter, wie Delafontaine, Soret, Lecoq, Brown, Krüss noch einige Absorptionsstreifen beobachtet, deren Ursprung sie nicht kennen. Einzelne derselben sind wohl durch inzwischen neu gefundene Elemente, — wie z. B. das Band von Krüss 5336 durch Eu — erklärt; allein bei der Ungenauigkeit namentlich der älteren Messungen ist es unmöglich, irgend etwas mit diesen Angaben anzufangen, da sie immer in die Reihe jetzt bekannter Banden fallen.

344. Dass starkes Licht, welches von Körpern mit kräftigen Absorptions-

banden reflectirt wird, bei Zerlegung in ein Spectrum diese Banden zeigt, ist oft bemerkt worden (vergl. § 4). Dies Verfahren wird bei den seltenen Erden in neuerer Zeit viel benutzt; man reibt dazu mit den festen Salzen eine Porzellanplatte ein und beobachtet reflectirtes Sonnenlicht. Zuerst ist die Erscheinung wohl von Haidinger[1]) beobachtet, gleich darauf von Stokes[2]), dann von Bahr und Bunsen[3]), E. Wiedemann[4]), Conroy.[5]) Es folgt dann Hartley[6]), Crookes[7]), Humpidge.[8]) Aus neuerer Zeit seien noch genannt: Dennis und Chamot[9]), Exner[10]), Urbain[11]), Wägner[12]), Haitinger[13]).

Es sei hier noch eine Bemerkung von Wood[14]) angefügt: das Reflexionsspectrum kann nicht ganz identisch mit dem Absorptionsspectrum sein, denn die Menge des reflectirten Lichtes hängt ab von den Brechungsexponenten des reflectirenden Körpers. Dieser ist aber grösser auf der rothen Seite des Absorptionsstreifens, kleiner auf der blauen Seite, da durch den Streifen anomale Dispersion hervorgerufen wird. So muss das reflectirte Licht relativ reicher an längeren Wellen sein.

345. Eine grössere Anzahl merkwürdiger Veränderungen sind bei den Absorptionsspectren der seltenen Erden beobachtet worden, indem theils verschiedene Salze desselben Elementes erheblich verschiedene Spectra geben, theils Beifügung von Säuren, Lösung in verschiedenen Mitteln, selbst Zusatz von anderen Elementen das Spectrum verändert.

Zuerst bemerkte Bunsen[15]), dass beim Di-Sulfat Unterschiede zwischen dem festen Salz und der Lösung vorhanden sind; dann zeigte er, dass Lösungen vom Sulfat, Acetat, Chlorid mit gleichem Gehalt an Di zwar die gleichen Banden, aber in etwas verschiedener Lage ergeben.

Sorby[16]) theilt mit, ein Krystall von Di-Sulfat mit La zeige das Band im Gelb aufgelöst in 7 schmale Streifen, von welchen der mittelste am dunkelsten sei. Wenn aber viel La zugegen, werde der Streif von kürzester Wellenlänge so stark, dass er fast ganz allein zu sehen sei. Werden die gemischten Oxyde

1) W. Haidinger, Wien. Ber. **8**. p. 97—133 (1852).
2) G. G. Stokes, Phil. Mag. (4) **6** p. 393—403 (1853).
3) R. Bunsen und R. Bahr, Liebigs Ann. **137**. p. 1—33 (1866).
4) E. Wiedemann, Pogg. Ann. **153**. p. 625—628 (1874).
5) J. Conroy, Phil. Mag. (5) **6**. p. 454—458 (1878).
6) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **41**. p. 210—220 (1882); auch Chem. News **53**. p. 179 (1886).
7) W. Crookes, C. R. **102**. p. 506—507 (1886).
8) T. S. Humpidge, Chem. News **53**. p. 154—155 (1886).
9) L. M. Dennis and Chamot, J. amer. chem. soc. **19**. p. 799 (1897) *.
10) F. Exner, Wien. Ber. **108**, IIa. p. 1252—1266 (1899).
11) G. Urbain, Ann. chim. et phys. (7) **19**. p. 184—274 (1900).
12) A. Wägner, Ber. chem. Ges. **36**, 3. p. 3055—3058 (1903).
13) L. Haitinger, Monatshefte f. Chemie **12** p. 362—367 (1891).
14) R. W. Wood, Phil. Mag. (6). **5**. p. 259—266 (1903).
15) R. Bunsen, Pogg. Ann. **128**. p. 100—108 (1866).
16) H. C. Sorby, Phil. Mag. (4) **39**. p. 450—466 (1870).

von Di und La mit Borax zusammengeschmolzen, so zeigt die geschmolzene Perle das Band in zwei Streifen gespalten; krystallisirt aber die Perle, so erkennt man 8 Streifen.

Smith und Lecoq[1]) sagen, das neutrale Di-Nitrat zeige dasselbe Absorptionsspectrum, wie das Chlorür. Setzt man aber zu ersterem Salpetersäure, so ändert sich das Spectrum: von den Hauptbändern 569—570 und 531—519 wird die Seite nach kürzeren Wellen viel schwächer, das Band 4758 verschwindet, dafür tritt 4735—4730 auf. Aehnlich beobachtet Lecoq[2]), dass neutrales Er-Nitrat dieselbe Absorption zeige wie das Chlorür. Setzt man aber zu ersterem Salpetersäure, so wird 5409 viel stärker, 6837 schwächer, mehrere Streifen bei 520 fliessen zu einem zusammen, 4874 wird sehr viel schwächer, 4515 stärker.

Brauner[3]) findet, die Absorption einer Di-Lösung werde durch die Gegenwart von Sm beeinflusst, die Banden 4825, 4758, 4691 sollen verschwinden, 444 viel schwächer werden.

Einen ähnlichen Einfluss des Sm auf Nd bespricht Demarçay [74]. Auer[4]) findet, das Absorptionsspectrum des Nd werde durch Zusatz von ein wenig Erbinerde vollständig verändert; es trete eine intensive Bande im Roth und mehrere im Gelb auf; er meint, es sei ein Verbindungsspectrum.

Sehr grosse Unterschiede bei den Di-Salzen bespricht Becquerel[5]). Die krystallisirten Salze des Di, z. B. das Sulfat, Acetat, Chlorür, Platincyanür zeigen fest sehr verschiedene Spectra, während ihre Lösungen fast identische ergeben. Wenn man diese Salze erhitzt, Wasser und Säuren verjagt, so ändern sich die Spectra sehr stark. Becquerel giebt ausführliche Tabellen, von welchen ich nur den Anfang hier wiedergeben will:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
-	6945	6367			6442				-
	6332	**6236**	6237		6125		—		-
—	6290	6171	6178	6181	6345		6232		—
-	6170	6127	6139	**6125**	6320	6130	—		6277
-	6128	6110	-	6105	6295	6090			-
-	**6090**	6069	6088	6056	6268	**6050**	-	-	6080
-	6017	6038	—	—	6060	6020	6016	-	**6030**
5974	5977	**6025**	**6015**	6018	-	6004	—	-	
5940	**5963**	5977	—	-		**5967**	5960	5967	
	5945	**5961**	**5961**	5961	5963	5959	5929	5925	**5967**
-	**5929**	**5914**	-	5912	—	-	—	—	**5930**
-	5905	-	5905	5904	5905		5904	5906	**5906**
5878	5872		5879	5885	—	5872	-	5879	
-	5838		5845	—	5844	5844		**5830**	
5828	5830	**5826**	5816	5819		**5817**	5816	-	
5789	**5797**	**5787**	5785	5785	**5792**	-	5785	**5797**	5789
-	—	—	-	-	**5756**	-	5756	5756	
-	-	-	-	-		—	**5745**	5745	-

1) J. L. Smith et Lecoq de Boisbaudran, C. R. **88.** p. 1167 (1879).
2) Lecoq de Boisbaudran, C. R. **88.** p. 1167—1168 (1879).
3) B. Brauner, J. chem. soc. (2) **23.** p. 278—289 (1883).
4) C. Auer, Wien. Ber. **92.** II. p. 317—333 (1885).
5) H. Becquerel, C. R. **104.** p. 1691—1693 (1887); Ann. chim. et phys. (6) **14.** p. 257—279 (1888).

In dieser Tabelle bezieht sich 1 auf geschmolzenes Nitrat, 2 auf Subnitrat, 3 und 4 auf zwei gleiche calcinirte Subnitrate. 5 ist dasselbe mit Russ calcinirt. 6 und 7 bezieht sich auf das Oxyd, welches durch Fällung mit Ammoniak aus dem Subnitrat gewonnen ist, und zwar ist für 6 das Oxyd bei 100° getrocknet, für 7 in Wasserstoff geglüht. 8 und 9 gelten für das Sulfat, welches im zweiten Fall wasserfrei ist, 10 für das Sulfür. Die dicker gedruckten Banden sind besonders stark und charakteristisch.

Auch in der schönen Arbeit von Liveing[1]) über Di und Er findet man verschiedene Beispiele. Nach seinen Photographien hat bei den wässrigen Lösungen des Nitrats und Chlorids der Zusatz von Säure sehr geringen Einfluss; vielleicht werden die Banden etwas unschärfer. In der alcoholischen Lösung des Chlorids aber lässt der Zusatz von Salzsäure alle Banden zwischen 531 und 403 verschwinden, verschiebt die Gruppe bei 596 nach Roth und trennt deren einzelne Componenten sehr bedeutend. Sehr grosse Unterschiede zeigen auch die Lösungen des Chlorids in Wasser und die ammoniakalische Lösung des Tartrats. Bei letzterer fehlen die Banden 483, 469, 444 fast vollständig, 510 ist sehr geschwächt; die Banden bei 596 und 531 sind sehr stark und etwas schärfer.

Aehnliche Angaben macht Bailey[2]).

Interessante Mittheilungen finden sich bei Muthmann und Stützel[3]). Die Bande des Pr 469 ist im Spectrum des Di ziemlich scharf und dunkel. Fractionirt man nach der Methode von Auer, so wird mit Anreicherung an Pr die Bande schwächer und breiter, dann wieder schärfer, bleibt aber im reinsten Pr unschärfer, als sie im Di war. Gleichzeitig bleibt die Bande 4815 unverändert. Die Anwesenheit des Nd scheint also die Absorption durch Pr zu ändern.

Wesentlich veränderte Absorptionsspectren liefert das Nd in Säuren, welche die Carboxylgruppe enthalten. Die Autoren untersuchen das Lactat, das Acetat und das Carbonat. Das Lactat zeigt alle Bänder um 10 bis 20 Å nach Roth verschoben. - Die Lösung des Neodymkaliumcarbonates sieht nicht roth, sondern blau aus, was darauf beruht, dass die Intensität der gelben Absorptionsbänder sehr zugenommen hat, die violette Bande 434—432 dagegen verschwunden ist. Ferner sind die Banden stark nach Roth verschoben, die gelben z. B. um 75 Å; auch erscheint eine neue Absorptionslinie bei 6005, welche auch in der Acetatlösung bei 597 schwach sichtbar ist.

Muthmann und Stützel machen folgende interessante Beobachtung: Im Nitrat von Nd und von Er liegt eine Bande bei 522, so dass man denken könnte, es handle sich um eine gemeinsame Verunreinigung. Giesst man aber die Lösungen in heisse Kaliumcarbonatlösung, wobei die Carbonate der Erden entstehen, so bleibt die Er-Bande an ihrer Stelle, während die Nd-Bande um 40

1) G. D. Liveing, Cambr. Phil. Trans. **18**. p. 298—315 (1899).
2) G. H. Bailey, Rep. Brit. Ass. 1890. p. 773.
3) W. Muthmann und L. Stützel, Ber. chem. Ges. **32**, 3. p. 2653—2677 (1899).

bis 50 Å nach Roth verschoben wird: dadurch ist der Beweis geliefert, dass es sich um zwei verschiedene Bänder von nahezu gleicher Wellenlänge handelt. Auch beim Pr ist die Kaliumcarbonatlösung sehr verschieden vom Nitrat. Die blauen Banden sind um 30 bis 40 Å nach Roth verschoben, die relativen Intensitäten erheblich verändert.

Wagner [109] findet, dass, wenn man zu Didymchloridlösung eine Lösung von Phosphorsäure fügt, ein vollständig verändertes Absorptionsspectrum entsteht, für welches er Messungen mittheilt. Aus der Lösung lässt sich Didym-Orthophosphat fällen, welches in reflectirtem Licht wieder ein besonderes Absorptionsspectrum zeigt.

346. Im Zusammenhang mit den Absorptionsspectren der seltenen Erden soll hier eine merkwürdige Emissionserscheinung derselben erwähnt werden, die noch nicht aufgeklärt ist. Während alle festen Körper, wenn sie so hoch erhitzt sind, dass sie Licht emittiren, ein continuirliches Spectrum geben, machen einige seltene Erden von dieser Regel eine Ausnahme; sie zeigen ein discontinuirliches Spectrum mit hellen Banden, welche bis zu einem gewissen Grade den Absorptionsbanden entsprechen. Diese Erscheinung wurde zuerst von Bunsen[1]) am Didym, dann von Bahr [3] an der Erbinerde bemerkt. Dann haben Bahr und Bunsen [4] sie genauer untersucht. Sie sagen: „Die Erbinerde unterscheidet sich von allen bisher bekannten Stoffen durch ein optisches Verhalten, welches in hohem Grade interessant ist. Die feste Substanz derselben giebt nämlich beim Glühen in der Flamme der nicht leuchtenden Lampe ein Spectrum mit hellen Streifen, die so intensiv sind, dass man sie zur Erkennung der Erbinerde benutzen kann. Die glühende Erbinerde leuchtet mit grünem Licht und ist, wenn ihre Temperatur eine bedeutende Höhe erreicht hat, mit einem grünen Schein in der Flamme umgeben, so dass man zu dem Glauben verleitet werden könnte, dieser Schein werde von einer Verflüchtigung der Erde und die hellen Spectralstreifen von dem Lichte dieses verflüchtigten Antheils bedingt; allein es lässt sich leicht beweisen, dass dieser grüne Schein nur eine einfache Folge der Irradiation ist, welche durch das ungewöhnlich grosse Emissionsvermögen der Erbinerde bedingt wird. Derselbe erstreckt sich nämlich nach allen Richtungen, namentlich nach oben und unten gleich weit, was bei den von Proben in der Flamme aufsteigenden leuchtenden Dämpfen aus leicht begreiflichen Gründen niemals der Fall sein kann. Bringt man ferner die glühende Erbinerde so nahe vor den Spalt, dass man ohne das brechende Prisma ein deutliches Bild von derselben erhalten würde, so sieht man ein schmales begrenztes continuirliches Spectrum mit intensiv hellen Streifen, die sich weder nach oben noch nach unten über die Grenzen dieses continuirlichen Spectrums hin ausdehnen. Körper, welche in der Flamme flüchtig sind, und deren glühende Dämpfe Spectra geben, zeigen auf dieselbe Weise vor den Spalt gebracht unter dem schmalen continuirlichen Spec-

1) R. Bunsen, Liebigs Ann. **131**. p. 255—256 (1864).

trum der festen Probe stets die Spectrallinien der aufsteigenden Dämpfe. Es kann daher kein Zweifel bestehen, dass man es hier mit dem Spectrum der festen glühenden Erde, und nicht mit dem Spectrum, welches dem Dampfe derselben zukommt, zu thun hat. Und so besitzen wir in der Erbinerde bis jetzt die einzige feste Substanz, welche unmittelbar beim einfachen Glühen ein Spectrum mit hellen Streifen giebt."

Diese Erklärung wurde von Huggins[1]) angezweifelt. Er untersucht im Knallgasgebläse neben Erbin eine grosse Anzahl anderer Körper, findet helle Linien oder Banden auch bei Ca, Mg, Ba, Sr, während die meisten Körper nur continuirliches Spectrum geben. Da es sich bei Ca u. s. w. sicher um die Emission von Dampf handelt, ist er für Er auch zweifelhaft. Noch entschiedener für den Ursprung der Banden aus dem Dampfe äussert sich Reynolds.[2])

Schon Bahr sagt, die hellen Banden stimmten mit Ausnahme einiger weniger mit den Absorptionsstreifen der Lösung überein. Bahr und Bunsen betonen die Identität beider Spectra noch entschiedener, und sie geben als Banden, die in Absorption fehlen, nur in Emission vorhanden seien, an: 470—465, 568—559. Sie theilen gleichzeitig mit, dass die Emission heller werde, wenn man etwas Phosphorsäure, aber nicht zu viel, beifügt, wodurch das Spectrum sonst nicht geändert werde.

Im Gegensatz dazu findet Lecoq [100], das Emissionsspectrum des reinen Er sei verschieden von dem des Erbiumphosphates. In ersterem sollen folgende Linien und Bänder sichtbar sein:

6609, 6546, 6492, 6401, 5631, 5514, 5413,
5387, 5346, 5264, 5228, 5204, 5123, 5038, 4910, 4756, 4648, 4568, 4500.

Dagegen wird für das Spectrum des Phosphats gefunden:

6913, 6694, 6597, 6526, 6432, 5507, 5463, 5391, 5238, 5208, 4928, 4878, 4567.

Diese Unterschiede stimmten mit der Thatsache überein, dass verschiedene Salze auch verschiedene Absorptionsspectra geben. Auch wenn Er mit Borax zusammengeschmolzen wird, trete ein neues Emissionsspectrum auf, welches durch eine starke rothe Linie bei 6495 ausgezeichnet sei. Lecoq giebt in seinem Buche schöne Zeichnungen der beiden Emissionsspectra. Vergleicht man sie aber mit dem an derselben Stelle gezeichneten Absorptionsspectrum, so muss man sagen, dass die Aehnlichkeit sehr gering ist, sich im Allgemeinen darauf beschränkt, dass ungefähr in den gleichen Gegenden des Spectrums Bänder liegen, die aber ihrer Structur nach ganz verschieden sind.

Lecoq beschreibt noch folgenden Versuch: Wenn man auf die Vorderfläche des Phosphats die Stichflamme richtet, so dass der Centralkegel der Flamme das Salz berührt, so sind die centralen Theile relativ kalt, die Umgebung sehr heiss. Dann sehe man das ganze Emissionsspectrum des Phos-

1) W. Huggins, Proc. Roy. Soc. 18. p. 546—553 (1870); Phil. Mag. (4) 40. p. 302—306 (1870).

2) J. E. Reynolds, Phil. Mag. (4) 40. p. 306—308 (1870).

phates umgekehrt, an Stelle der hellen Banden sind dunkle getreten. Lecoq sagt, mir nicht ganz verständlich: „C'est donc une couche transparente qui produit le spectre d'absorption, et par suite le spectre d'émission qui lui correspond. L'acide phosphorique joue évidement ici un tout autre rôle, que celui de simple vernis." Ob dabei Lecoq eine dünne Dampfschicht im Auge hat, ist mir nicht klar.

Später hat Thalén[1]) das Emissionsspectrum von Neuem beobachtet; er sagt wieder, es sei identisch mit dem Absorptionsspectrum.

Während Bahr beim Di die gleiche Erscheinung nicht gefunden hatte, sagen Bahr und Bunsen, beim Glühen mit Phosphorsäure treten auch hier schwach zwei Banden auf, bei 601—559 und 540—509.

Als Auer das Di in seine beiden Componenten gespalten hatte, fand er [1], dass nur die eine derselben, das Nd, das Emissionsspectrum gebe, welches seinem Absorptionsspectrum entspreche.

Gleiche Erscheinungen sind dann auch für andere Erden gefunden: Thalén[2]) findet beim Tu in Absorption zwei Streifen bei 6840 und 4650, in Emission einer Perle mit Borax den ersten Streif, den zweiten nicht, dafür aber 4760. Ebenso giebt nach Crookes[3]) das Tb ein Emissionsspectrum, und für das Sm hat Bettendorff [18] Messungen veröffentlicht: 6410—6372, Max 6385; 6012—5940, Max 6000; 5650—5562, Max 5605; 5021—4880, Max 4960, 4810—4594, Max 4755. Auch hier ist die Uebereinstimmung mit dem Absorptionsspectrum nicht grade sehr frappant, obgleich besser, als bei Er nach Lecoq.

Später hat Haitinger[4]) Nd und Pr untersucht, indem er Auer-„Mäntel" mit den Nitratlösungen tränkt. Er findet, Nd rein zeige die Erscheinung sehr schwach, Pr gar nicht; aber wenn 1 Proc. oder weniger zu Aluminiumoxyd gemischt ist, werden die Banden in beiden Fällen sehr deutlich. Nd zeigt auch mit Magnesia Bänder, aber verschoben. Den Absorptionsbanden, wie sie in reflectirtem Licht erscheinen, entsprechen die hellen Bänder eigentlich gar nicht.

Eine Erklärung dieser Erscheinungen ist, wie schon gesagt, noch nicht gefunden. Wenn die Erden in der Flamme etwas verdampfen, so hätten wir einfache Gasemissionsspectra; es wäre dann aber doch sehr auffallend, dass diese nicht den Bogen- oder Funkenspectren der betreffenden Erden wenigstens angenähert ähnlich sind, sondern angeblich dem Absorptionsspectrum der Salze. Auch wäre es nicht zu erklären, woher das Phosphat und Borat ein besonderes Spectrum geben. Mir scheint danach, dass wir mit Bunsen an eine wirkliche Emission der festen Körper denken müssen, und man wird nicht übersehen dürfen, dass diese Erden im Vacuum unter dem Einfluss von Kathodenstrahlen ebenfalls merkwürdige Emissionsspectra zeigen, die freilich von

1) R. Thalén, C. R. **91**. p. 326—328 (1880).
2) R. Thalén, C. R. **91**. p. 376—378 (1880).
3) W. Crookes, C. R. **102**. p. 506—507 (1886).
4) L. Haitinger, Monatshfte. f. Chem. **12**. p. 362—367 (1891).

den in der Flamme beobachteten absolut verschieden sind. Auffallend ist auch, dass die Spectra besonders hell werden, wenn die Erden mit anderen Körpern, Phosphorsäure oder Borax gemischt sind; und auch wenn solche Zusätze nicht gemacht worden sind, können wir sie wegen ihrer Unreinheit als Gemische betrachten. Man hat aber in neuerer Zeit in solchen Fällen von festen Lösungen gesprochen und diesen besondere Eigenschaften zugeschrieben, welche das Gelöste in gewissem Sinne als im Gaszustand befindlich erscheinen lassen. Ich bin weit entfernt davon, dies als eine wirkliche Erklärung für das Auftreten discontinuirlicher Emissionsspectra von festen Körpern hinstellen zu wollen, aber ich wollte diesen nahe liegenden Gedanken wenigstens erwähnen.

G) Farblacke.

347. Den Schluss dieses Kapitels mögen die Farblacke bilden. Eine ganze Anzahl natürlicher organischer Farbstoffe bildet mit Metallsalzen Verbindungen, sogenannte Lacke, welche sehr charakteristische Absorptionsspectra zeigen, und daher als Reagentien für spectroscopische qualitative Analyse zuerst von Vogel und v. Lepel empfohlen worden sind. Purpurin, Haematoxylin, Lacmus, Morin, Brasilin u. s. w., namentlich aber der Farbstoff der Alcanna-Wurzel, die Anchusasäure, sind hier zu nennen.

Die erste Anwendung dieser Methode fand Vogel[1], welcher zur Erkennung von Magnesiasalzen Purpurin empfahl. Da aber das Spectrum dem des Thonerdelackes sehr ähnlich ist, führte v. Lepel[2] Alcanna ein. Auch Uffelmann[3] hat die Methode verwandt. Alle drei Beobachter geben auch kleine mangelhafte Zeichnungen der Spectra verschiedener Lacke.

Bei weitem die besten Beobachtungen verdanken wir Formánek[4], der vornehmlich Alcanna eingehend untersucht hat und interessante Gesetzmässigkeiten der Spectra gefunden hat. Ich will mich damit begnügen, diese Beobachtungen zu besprechen. Alcanna in Aethylalcohol zeigt Absorptionsstreifen bei: 5610, 5451, 5240, 4885, von welchen der vorletzte am stärksten ist. Fügt man einige Tropfen Ammoniak zu, so wird die rothe Lösung blau, zeigt jetzt zwei Bänder 6428, 5948.

Fügt man zu der neutralen alcoholischen Lösung ein Metallsalz, am besten das Chlorid, so ändert sich bei einzelnen Metallen, nämlich bei Fe, Al, Be, Y, Er, Zr, Tho, Va, In, Mo, Ni, Cu, Pd, Rh, Ur das Spectrum, bei anderen Metallen aber tritt die charakteristische Reaction erst nach Zusatz von etwas Ammo-

1) H. W. Vogel, Ber. chem. Ges. **8**. p. 1533—1540 (1875); ibid. **9**. p. 833—835 (1876); ibid. **10**. p. 157—159 (1877). Viele Angaben finden sich in: Practische Spectralanalyse irdischer Stoffe. Berlin bei Oppenheim 1889.

2) F. v. Lepel, Ber. chem. Ges. **9**. p. 1845—1849 (1876); ibid. **10**. p. 159—165 (1877); ibid. **13**. p. 763—766 (1880).

3) J. Uffelmann, Arch. f. Hygiene **1**. p. 442—499, **2**. p. 196—222 (1883 u. 1884).

4) J. Formánek, Zs. f. anal. Chem. **31**. p. 409—434, 673—698 (1900); Qualitative Spectralanalyse anorganischer Körper. Berlin bei Mückenberger. 1900.

niak hervor. In der folgenden Tabelle sind die Wellenlängen der so entstehenden Spectra nach Formánek zusammengestellt:

Element	Hauptstreif	Nebenstreifen		
Ur	6870	6315	..	Ohne Ammoniak
Fe	6545	6030	..	Eisenchlorid mit Ammoniak
	5895	5475	—	Eisenchlorür mit Ammoniak
Pd	6418	5875	5447	Ohne Ammoniak
..	6084	5629	5234	Mit „
Cs	6410	5922		„ „
Rb	6397	5914		„ „
K	6387	5910		„ „
Co	6370	5845	5405	Chlorür mit Ammoniak
—	6354	5832	5395	Nitrat „ „
Na	6337	5857		Mit Ammoniak
Tl	6288	5770		„ „
Ba	6281	5805	5395	„ „
Ti	6271	5782	5350	„ „
Sr	6223	5757	5348	„ „
Li	6210	5745	5340	„ „
Ni	6192	5725	5320	Ohne „
	6198	5732	5325	Mit „
Mn	6171	5707	5303	„ „
Ca	6147	5682	5276	„ „
La	6120	5662	5262	„ „
Ce	6115	5658	5258	Chlorid mit Ammoniak
—	6123	5665	5265	Nitrat „ „
Va	6099	5643	5250	Ohne Ammoniak
Pr	6090	5636	5240	Chlorid mit Ammoniak
	6117	5660	5260	Nitrat „ „
Mg	6064	5614	5213	Mit Ammoniak
Nd	6058	5603	5222	Chlorid mit Ammonik
	6055	5601	5220	Nitrat „ „
Th	608–605	561–560	521–520	Chlorid ohne Ammoniak
—	608–606	563–561	522–521	Nitrat „ „
Zr	603–601	558–557	520–519	Chlorid „ „
	606–603	560–558	521–520	Nitrat „ „
Y	6021	5581	5195	Ohne Ammonik
	6016	5570	5177	Mit „
Zn	6016	5581	5195	„ „
Er	6010	5559	5177	Ohne „
Ju	5961	5537	5168	„ „
Cu	5953	5515	5128	Chlorid ohne Ammoniak
	5945	5509	5123	Nitrat „ „
Al	5857	5425	5048	Ohne Ammoniak
Mo	5815	5415	5040	„ „
Be	5820	5385	5008	„ „

Nach dieser Tabelle kann man sagen, dass alle diese Lacke ein Spectrum mit 3 Banden zu geben scheinen, von welchen die mit grösster Wellenlänge am stärksten ist, die mit kleinster am schwächsten, in manchen Fällen so schwach, dass die Bande überhaupt nicht beobachtet worden ist. Das Hauptband hat dabei sehr verschiedene Lage, variirt zwischen 6870 bei Ur und

820 bei Be. Ueberblickt man die Zahlen, so zeigen sich Regelmässigkeiten, ie schon Formánek bemerkt hat: innerhalb jeder Gruppe verwandter Elemente rücken die Banden mit steigendem Atomgewicht des Metalles nach Roth, von Gruppe zu Gruppe des Mendelejeff'schen Systems aber rücken sie nach Violett.

Es ist ungemein interessant, dass die Spectra der Lacke hier ganz daselbe Verhalten zeigen, welches nach Kayser und Runge, sowie nach Rydberg für die Serien der Linienspectra der gleichen Elemente bekannt ist. Laubenthal[1]) hat für die Alkalien und alkalischen Erden die Messungen wiederholt und die Zahlen von Formánek im Allgemeinen sehr genau gefunden. Stellt man die Schwingungszahlen des Hauptstreifens der Lacke und die Schwingungszahlen des Endes der Nebenserien. — die Constante A der Formeln von Kayser und Runge, nebeneinander, so erhält man folgende Tabelle:

	Serien	Lack		Serien	Lack
Li	2863	1604	Mg	3981	1648
Na	2452	1578	Ca	3404	1624
K	2201	1559	Sr	3107	1606
Rb	2091	1556	Ba		1590
Cs	1974	1553			

In erster Annäherung ist die Verschiebung von Element zu Element bei den Lacken proportional der Verschiebung der Serien.

Es liegt hier offenbar noch ein grosses interessantes Arbeitsgebiet vor; auch die Lacke mit andern Pflanzenfarbstoffen müssten in dieser Weise untersucht werden.

1) G. Laubenthal, Messungen im Absorptionsspectrum. Inaug.-Dissert. Bonn 1902; Drudes Ann. 7. p. 851—861 (1902).





KAPITEL V.

ALPHABETISCHES VERZEICHNISS

DER BIS JETZT BEKANNTEN

ABSORPTIONSSPECTRA.



Wenn ich es unternehme, in diesem Kapitel Alles zu vereinigen, was sich in der ganzen Litteratur an Angaben über Absorptionsspectra zerstreut findet, so bin ich mir sehr wohl bewusst, dass das Resultat in mehr als einer Richtung höchst unvollkommen sein muss. Wenn ich auch mehrere tausend Notizen habe finden können, so werde ich zweifellos viele hunderte übersehen haben selbst in den mir zugänglichen Zeitschriften; eine grosse Anzahl aber, namentlich pharmaceutischer, habe ich mir nicht verschaffen können. Ferner sind zahlreiche von den Angaben so unbestimmt, bestehen sehr oft nur in einer kleinen Zeichnung mit Nebenangaben, welche kaum ausreichen, um sie auf Wellenlängen reduciren zu können, dass auch in dieser Hinsicht meine Liste unvollständig sein muss. So viel wie möglich, habe ich solche Angaben freilich in Wellenlängen umzusetzen versucht, wahrscheinlich aber nicht selten mit zweifelhaftem Erfolge.

Aber ich habe trotzdem eine solche Liste anfertigen wollen, weil ich hoffe, dass sie trotz aller Mängel wichtige Dienste leisten kann; es ist eben sonst unmöglich, sich über das Verhalten irgend eines Körpers Aufschluss zu verschaffen. Demjenigen, der sich mit Spectroscopie beschäftigt, kommt es nicht selten vor, dass er sich entweder über das Absorptionsspectrum eines bestimmten Körpers orientiren muss, oder dass er einen Körper sucht, der bestimmte Theile des Spectrums absorbirt, und in beiden Fällen ist man heute rathlos, wo die nöthigen Angaben zu finden sind. Da ist ein erster Versuch, wie ihn mein Register darstellt, von grossem Nutzen, auch wenn mancher Körper übersehen ist.

Wenn ich sage, dies sei der erste Versuch einer solchen Liste, so ist das nicht ganz streng richtig: In den Reports of the British Association für 1901 findet sich eine solche Liste ebenfalls. Sie umfasst aber nur 15 Seiten, berücksichtigt fast nur das ultraviolette Spectrum, giebt nur einige Litteratur und die Angabe, ob die Absorption continuirlich oder discontinuirlich sei; sie ist mit ganz anderem Zwecke aufgestellt, nämlich wesentlich dafür, zu zeigen, welche Structur Kohlenwasserstoffverbindungen haben müssen, um Absorptionsbänder zu erzeugen.

Ich bin in meiner Liste auch mit voller Absicht nicht vollständig; ich habe z. B. alle die Farbstoffe der Blätter, Blüten, Tangarten u. s. w. ausgeschlossen. Der Grund liegt darin, dass bei diesen Stoffen in der Nomenclatur eine solche Verwirrung herrscht, so vielfach derselbe Name für verschiedene Stoffe und

verschiedene Namen für denselben angewandt worden sind, dass ein einzelner Name ohne ausführliche Auseinandersetzungen unverständlich oder zweideutig wäre. Alle diese Stoffe werden im nächsten Bande in einem besonderen Kapitel gemeinsam Besprechung finden. Dagegen habe ich einzelne technisch oder wissenschaftlich gebrauchten pflanzlichen Farbstoffe, wie Alcanna, Lacmus, Weinfarbstoff u. s. w. aufgenommen. Ganz dasselbe gilt von den thierischen Farbstoffen, die Stoffe aus Blut, Harn, Galle, die zahllosen Farbstoffe, die man in einzelnen Organen namentlich der niederen Thiere aufgefunden und benannt hat, wird man hier vergeblich suchen; auch sie werden in einem besonderen Kapitel des nächsten Bandes ihren Platz finden.

Endlich habe ich von den künstlichen organischen Farbstoffen, welche unsere Technik so unermüdlich auf den Markt bringt, nur einzelne mit ihrem Handelsnamen aufgenommen. Der Grund dafür ist, dass von vielen derselben die Zusammensetzung nicht bekannt ist, dass man von anderen weiss, dass es Gemische sind, die auf eine bestimmte Farbennuance abgestimmt werden, dass endlich unter demselben Namen von verschiedenen Fabriken verschiedene Derivate oder Salze verkauft werden. Ich habe daher zwar zahlreiche Farbstoffe aufgenommen, aber entweder nur solche von bekannter chemischer Konstitution, oder solche, die häufiger auch zu wissenschaftlichen Zwecken gebraucht werden. Gerade für die Handelswaare ist auch das Bedürfniss einer Aufnahme in die Liste geringer, da J. Formánek in seinem werthvollen Werke: Spectralanalytischer Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe, Berlin bei Springer 1900, 196 pp und 54 Tafeln, eine mustergültige Zusammenstellung der Spectra und verschiedener Spectralreactionen gegeben hat, allerdings nur für den sichtbaren Theil des Spectrums.

Die meisten der bei mir vereinigten Angaben entstammen zerstreuten Notizen aus den verschiedensten Abhandlungen. Ich will hier aber einige Arbeiten nennen, in welchen man eine besonders grosse Anzahl von Körpern besprochen findet. Nächst Formánek's Buch ist zu erwähnen: H. W Vogel, Practische Spectralanalyse irdischer Stoffe. 2. Aufl., I. Theil, Berlin bei Oppenheim 1889. Man findet hier eine ausserordentliche Fülle von Angaben, auch auf dem Gebiete der Absorption, leider aber fast durchweg in ganz ungenügender Form, in Gestalt kleiner Absorptionscurven oder angenäherter Beschreibung. Ausserdem hat Vogel jede Litteraturangabe vermieden.

Für die Untersuchung im Ultraroth sind besonders zu nennen:

W. de W. Abney and E. R. Festing, On the influence of the atomic grouping in the molecules of organic bodies on their absorption in the infra-red region of the spectrum. Phil. Trans. **172**, III. p. 887—918 (1881).

W. H. Julius, Bolometrisch onderzoek von absorptiespectra. Verhand. k. Akad. v. Wet. Amsterdam **1**, 1. p. 1—49 (1892).

K. Ångström, Études de la distribution spectrale de l'absorption dans le spectre infrarouge. Öfvers. k. Vet. Akad. Förh. 1890. Nr. 7. p. 331—352.

L. Puccianti, Spettri di assorbimento di liquidi nell' ultrarosso. Nuovo Cim. (4) **11**. p. 241—278 (1900).

W. W. Coblentz, Preliminary communication on the infra-red absorption spectra of organic compounds. Astrophys. J. **20**. p. 207—223 (1904).

Für den sichtbaren Theil des Spectrums sind in erster Linie einige Abhandlungen von Krüss zu erwähnen:

G. Krüss und S. Oeconomides, Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und den Absorptionsspectren organischer Verbindungen. Ber. chem. Ges. **16**. p. 2051—2056 (1883).
G. Krüss, derselbe Titel, Ber. chem. Ges. **18**, p. 1426—1433 (1885).
G. Krüss, derselbe Titel, Zs. f. physik. Chem. **2**. p. 312—337 (1888); ibid. **18**. p. 559—562 (1895).
Ferner W. Spring, Sur le spectre d'absorption de quelques corps organiques incolores et ses relations avec la structure moleculaire. Bull. acc. Belg. (3) **33**. p. 165—195 (1897).

Endlich seien viele Abhandlungen von J. Formánek in den beiden ersten Bänden der Zeitschrift für Farben- und Textilchemie, Braunschweig bei Vieweg 1902 und 1903, erwähnt, die zum Theil Fortsetzungen des oben erwähnten Buches enthalten.

Andere Arbeiten von Liebermann, Bernthsen, Grebe u. s. w. sollen hier nicht besonders angeführt werden.

Für das Ultraviolett seien genannt:

J. L. Soret, Recherches sur l'absorption des rayons ultra-violets par diverses substances. Arch. sc. phys. et nat. (2) **61**. p. 322—359 (1878) und ibid (3) **10**. p. 129—194 (1883).

Die Hauptarbeit auf diesem Gebiet aber verdanken wir Hartley und seinen Mitarbeitern. Von den äusserst zahlreichen Veröffentlichungen seien hier nur genannt:

W. N. Hartley and A. K. Huntington, Researches on the action of organic substances on the ultra-violet rays of the spectrum. Phil. Trans. **170**, I. p. 257—274 (1879).
W. N. Hartley and A. K. Huntington, Researches on the action of organic substances on the ultra-violet rays of the spectrum. Part. III. An examination of essential oils. Proc. Roy. Soc. **31**. p. 1—26 (1880).
W. N. Hartley, Researches on the relation of the molecular structure of carbon compounds and their absorption spectra. J. chem. soc. **39**. p. 153—168 (1881), **41**. p. 45—49 (1882), **47**. p. 685—757 (1885).
W. N. Hartley, The absorption spectra of the alkaloids. Phil. Trans. **176**. p. 471—521 (1885).
W. N. Hartley, Spectroscopic notes on the carbohydrates and albuminoids from grain. J. chem. soc. **51**. p. 58—61 (1887). — A study of coloured substances and dyes. J. chem. soc. **51**. p. 152—202 (1887). — On isomeric cresols, dihydroxybenzenes and hydroxybenzoic acids. J. chem. soc. **53**. p. 641—663 (1888).

Im Jahre 1898 beginnt eine weitere Reihe von Untersuchungen, die zum Theil mit J. J. Dobbie und A. Lauder gemeinsam ausgeführt sind und sämmtlich in den Trans. chem. soc. veröffentlicht sind.

Für die Beschreibung der Spectra ist noch zu bemerken, dass ich immer vom rothen Ende ausgehe nach dem violetten hin, wie es meist Gebrauch ist.

A.

Absinthtinctur giebt nach Müller[1]) einen Streif im Roth, bei etwa 670, und Absorption des Blau und Violett, — wohl ein Chlorophyllspectrum.

Acetaldoxim absorbirt nach Hartley und Dobbie[2]) nur kürzere Wellenlängen, in dicker Schicht von etwa 300 an.

1) J. Müller, Pogg. Ann. **79**. p. 344—350 (1850).
2) W. N. Hartley and J. J. Dobbie, Trans. chem. soc. **77**. p. 318—327 (1900).

Acetcoerulin zeigt nach Buchka[1]) in verdünnter Schwefelsäure einen Absorptionsstreif im Roth.

Acetessigäther zeigt nach Abney und Festing[2]) im Ultraroth eine grosse Zahl von Linien und Bändern, die im Folgenden mit L und B bezeichnet sind. Ferner ist in Klammern die ungefähre Intensität beigefügt, wobei 1 die grösste, 0 die kleinste Intensität bedeutet; (1/4 — 1) und ähnliche Bezeichnungen sollen sagen, dass das Band schwach beginnt, nach längeren Wellen an Intensität wächst. L 741 (1/2), L 886 (1/4), B 895 — 907 (0 — 1/2), B 907 — 913 (1/4), B 913 — 917 (3/4), L 1003, B 1003 — 1133 (0 — 1), L 1020 (1/4), L 1040 (1/2), B 1047—1066 (1/2—3/4—1/2), B 1096 — 1107 (3/4 — 1 — 3/4). — Siehe Taf. III dieses Bandes.

Aceton giebt nach Spring[3]) zwei Bänder im sichtbaren Spectrum: 6320 und 6196. Soret[4]) findet Absorption von 330 $\mu\mu$ an.

Acetoxim absorbirt nach Hartley und Dobbie[5]) die kürzeren Wellen.

Acetylen siehe § 263.

Acetyljodothymochinon ist nach Agafanoff[6]) polychroïtisch.

Aconitin zeigt nach Hartley[7]) im Ultraviolett je nach Herkunft verschiedene Absorption, meist ein Band 290 — 260, doch hat er auch ein Präparat mit zwei Bändern 310 — 280 und 280 — 236 gefunden.

Acridinchlorhydrat ist nach Agafanoff[6]) polychroïtisch.

Acridingelb giebt nach Formánek[8]) in Wasser einen schwachen Streif bei 4578, in Alcohol bei 4614. Nach Valenta[9]) dagegen liegt das Absorptionsmaximum bei 430.

Acridinroth zeigt nach Formánek[10]) in Wasser Bänder 5415 und 5040, in Alcohol 5405 und 5016.

Achillea millefolia, Oel von —, absorbirt nach Brewster[11]) zwischen A und B, wohl der Chlorophyllstreif.

Aescorcin hat nach Lommel[12]) einen Absorptionsstreif, Maximum bei 592.

Aesculin. Stokes[13]) giebt eine Zeichnung. Nach Nichols und Merritt[14])

1) K. Buchka, Liebigs Ann. **209**. p. 249 — 277 (1881), p. 275.
2) W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Trans. **172**. III. p. 887 — 918 (1881).
3) W. Spring, Bull. acc. Belg. (3) **33**. p. 165 — 195 (1896).
4) J. L. Soret, Arch. sc. phys. et nat. (2) **61**. p. 322 — 359 (1878).
5) W. N. Hartley and J. J. Dobbie, Trans. chem. soc. **77**. p. 318 — 327 (1900).
6) V. Agafanoff, Arch. sc. phys. et nat. (4) **2**. p. 349—364 (1896).
7) W. N. Hartley, Phil. Trans. **176**. p. 471 — 521 (1885).
8) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis . . . Berlin 1900.
9) E. Valenta, Photogr. Corresp. 1903. p. 483; Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie, Wien 1904, 3. Abth. p. 164 — 167.
10) J. Formánek, Zs. f. Farben- und Textil-Chemie. **2**. Heft 19 (1903).
11) D. Brewster, Rep. Brit. Ass. 1843, Not. & Abstr. p. 8.
12) E. Lommel, Wiedem. Ann. **24**. p. 288 — 292 (1885).
13) G. G. Stokes, Phil. Trans. **152**, II. p. 599 — 619 (1862).
14) E. L. Nichols and E. Merritt, Physic. Rev. **19**. p. 18—36 (1904).

wird 180—340 absorbirt. Nach Wesendonck[1]) und Donath[2]) ist im Ultraroth keine Absorption vorhanden. Schmidt[3]) giebt ein Band 410—257, Maximum 361; von 257 an wachsende Absorption, im Ultraroth nichts.

Aethan siehe § 263.

Aethenylacetylamidoalizarin liefert nach Römer[4]) in Kalilauge eine blaue Lösung mit zwei starken Absorptionsbanden.

Aethylacetat hat nach Spring[5]) im Sichtbaren zwei Absorptionsstreifen bei 6320 und 6154, ist nach Hartley und Huntington[6]) sehr durchsichtig im Ultraviolett.

Aethyläther hat nach Spring[5]) einen Absorptionsstreif bei 6338, ist in dicker Schicht goldgelb. Auch Russell und Lapraik[7]) geben dies Band. Im Ultraviolett ist er nach Soret und Rilliet[8]) äusserst durchsichtig, wird nur von Wasser übertroffen. Für das Ultraroth liegen mehrere Angaben vor. Angström[9]) findet, die Absorption beginne bei 1.5 μ, erreicht ein erstes Maximum bei 3.22 μ, ein zweites schwaches bei 5.9, ein drittes bei etwa 10 μ. Der Dampf absorbirt etwas stärker, die Maxima liegen bei etwas grösseren Wellen. Julius[10]) giebt für die Lage der Maxima 3.45, 5.58, 8.55. Endlich hat Puccianti[11]) Messungen gemacht, deren Resultate ich aus den Curven ablese. In Klammern ist die Stärke der Absorption in Procenten beigefügt: 0.87 (7), 1.30 (10), 1.41 (15), 1.72 (64), 1.85 (35), 2.1 (25), 2.32 (98), 2.5 (100). Iklé[12]) findet Absorptionsmaxima bei etwa 3.4 (98 %), 4.1 (88 %), 5.2 (85 %), 6.1 (90 %). — Coblentz[13]) erhält in Aetherdampf Bänder bei 3.45 und 7.00 μ.

Aethylalcohol. Für das sichtbare Spectrum findet zuerst Schönn[14]) Absorptionsbanden, die nach einer Schätzung von Krüss liegen bei 6515, 6328, 5591. Russell und Lapraik[7]) sehen nur ein Band bei etwa 636—627, Spring[5]) giebt für dessen Mitte 6337. Nach Spring[15]) absorbirt Aethylalcohol etwas stärker als Wasser und Methylalcohol. Für das Ultraviolett fand schon W. A. Miller[16]) grosse Durchsichtigkeit, ebenso Soret[17]); Hart-

1) K. Wesendonck, Wiedem. Ann. **23**. p. 548—553 (1884).
2) B. Donath, Wiedem. Ann. **58**. p. 608—661 (1896).
3) C. G. Schmidt, Wiedem. Ann. **58**. p. 103—130 (1896).
4) H. Römer, Ber. chem. Ges. **18**. p. 1666—1670 (1885).
5) W. Spring, Bull. acc. Belg. (3) **33**. p. 165—195 (1896).
6) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans. **170**, I. p. 257—274 (1879).
7) W. J. Russell and W. Lapraik, Nat. **22**. p. 368—370 (1880); J. chem. soc. **39**. p. 168—173 (1881).
8) J. L. Soret et A. A. Rilliet, C. R. **110**. p. 137—139 (1890).
9) K. Ångström, Öfvers. Vet. Akad. Förh. 1890, Nr. 7, p. 331—352.
10) W. H. Julius, Verh. k. Akad. v. Wet. Amsterdam. **1**, 1 (1892).
11) L. Puccianti, Nuovo Cim. (4) **11**. p. 241—278 (1900).
12) M. Iklé, Dissertat. Berlin 1903. Hamburg bei Lüteke und Wulff.
13) W. W Coblentz, Astrophys. J. **20**. p. 207—223 (1904).
14) J. L. Schönn, Wiedem. Ann. **6**. p. 267—270 (1878).
15) W. Spring, Bull. acc. Belg. (3) **31**. p. 246—256 (1896).
16) W. A. Miller, Phil. Trans. **152**, I. p. 861—887 (1863).
17) J. L. Soret, Arch. sc. phys. et nat. (2) **61**. p. 322—359 (1878).

ley und Huntington[1]) geben an, es werde bis 2318 durchgelassen. Nach einer Curve von Nutting[2]) beginnt Absorption bei etwa 280, wird vollständig bei 230. Nach Martens[3]) ist ein Hauptabsorptionsstreif bei 133 und noch weitere zu erwarten.

In neuester Zeit hat Pflüger[4]) Messungen über die Absorption gemacht. Eine Schicht von 1 cm Dicke absorbirt vom eintretenden Lichte bei 280 $\mu\mu$: 20%, bei 240: 28%, bei 227: 42%, bei 219: 63%, bei 214: 72%, bei 206: 86%, bei 203: 96%.

Die ersten Messungen im Ultraroth machen Abney und Festing[5]): L 741 (1/2), L 885 (1/2), B 907—922 (0—1—0), L 949 (1), B 949—967 (0—1), L 985 (1), B 986—1153 (1/2), B 1066 (1), B 1086 (1), B 1135 (1). [Die Bedeutung der Zeichen siehe bei Acetessigäther.] Siehe Tafel I. Eine zeitlich folgende Arbeit von Konic[6]) ist mir nicht zugänglich. Julius[7]) findet 3 Absorptions maxima bei etwa 3.4, 5.5, 9.8 μ [Zahlen ungenau wegen falscher Extrapobation der Dispersionscurve]. Nichols[8]) sagt, von 1.85 an werde Alles absorbirt. Coblentz[9]) zeichnet zwei Bänder, etwa bei 1.3 und bei 5 μ. Puccianti[10]) giebt eine Curve, nach welcher ich die Bänder ablese, in Klammern die Stärke der Absorption in Procenten beifüge: 1.22 (14), 1.57 (58), 1.71 (68), 2.10 (89), 2.33 (100), 2.54 (100).

Wieder ganz andere Resultate giebt Iklé[11]): das erste starke Absorptionsmaximum liegt bei 3.2 bis 4.0 (100%), dann folgt ein weiteres bei etwa 5.2 (95%), endlich volle Absorption von 5.8 an.

Aethylamin absorbirt nach Russell und Lapraik[12]) bei 665—656, 630, 600, 560, während in einer zweiten Abhandlung[13]) angegeben wird: 723 714, 664—656, 634—630, 610—605. Im Ultraviolett beginnt continuirliche Absorption nach Hartley und Huntington[1]) bei etwa 240 $\mu\mu$.

Aethylamyläther hat nach Spring[14]) ein Doppelband bei 6361.

Aethylbenzol zeigt nach Hartley und Huntington[1]) einen Absorptionsstreif von 270 bis 253, absorbirt dann von 225 an. Bei sehr starker Verdünnung spaltet sich das Band in eine schmale Linie bei 270 und das Band 265 bis 257, welches bei weiterer Verdünnung immer schmaler wird.

1) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans. 170. I. p. 257—274 (1879).
2) P. G. Nutting, Physic. Rev. 13. p. 193—202 (1901).
3) F. F. Martens, Drudes Ann. 6. p. 603—640 (1901).
4) A. Pflüger, Physik. Zs. 5. p. 215—216 (1904).
5) W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Trans. 172, III, p. 887 918 (1881).
6) J. S. Konic, Polnische Wiss. Jahrg. 8. p. 115—118 (1882)*. Beibl. d. Phys. 8. p. 506 (1884).
7) W. H. Julius, Verh. k. Akad. v. Wet. Amsterdam. 1, 1 (1892).
8) E. F. Nichols, Physic. Rev. 1. p. 1—18 (1893).
9) W. W. Coblentz, Physic. Rev. 17. p. 51—59 (1903).
10) L. Puccianti, Nuovo Cim. (4) 11. p. 241 278 (1900).
11) M. Iklé, Dissertat. Berlin 1903. Hamburg bei Lütcke u. Wulff.
12) W. J. Russell and W. Lapraik, Nat. 22. p. 368—370 (1880).
13) W. J. Russell and W. Lapraik, J. chem. soc. 39. p. 168—173 (1881).
14) W. Spring, Bull. acc. Belg. (3) 33. p. 165—195 (1896).

so dass schliesslich zwei schmale Streifen bei 270 und 265 übrig sind. — Nach Konic[1]) sollen 3 Streifen vorhanden sein, mir ist die Arbeit nicht zugänglich. Nach Pauer[2]) zeigt die Lösung in Alcohol: 270—267, 266—264, 2625—2605. Im Dampf sollen dieselben drei Streifen bei 2665, 2635, 2626 und noch ein vierter bei 259 sichtbar sein. Puccianti[3]) findet im Ultraroth folgende Absorptionsmaxima, wobei die Stärke der Absorption in Procenten angegeben ist: 0.89 μ (11%), 1.20 (8%), 1.45 (12%), 1.55 (9%), 2.01 (15%), 2.17 (80%), 2.31 (95%), 2.50 (96%), 2.71 (78%). Vergl. p. 368.

ethylbenzoat hat im sichtbaren Spectrum nach Spring[4]) einen Absorptionsstreif bei 6338, einen Doppelstreif bei 6056. — Für das Ultraroth geben Abney und Festing[5]): L 710 (1/1), L 732 (1/1), L 867 (1/2), B 867—875 (0—1/1), B 875—885 (3/4), B 885—887 (1/1—0), B 907—913 (0—1/1), B 913—918 (1/2), B 1023—1061 (0—1). [Für die Bedeutung der Zeichen siehe Acetessigäther]. Siehe Tafel III.

ethylbromid hat nach Spring[4]) einen Streif bei 6330, einen Doppelstreifen bei 6282. Abney und Festing[5]) geben: L 732 (1), L 741 (1/2), L 774 (1/1), L 782 (1/1), L 813 (1/1), L 833 (1/1), L 867 (1), B 895—903 (0—1), B 903—907 (1), B 913—918 (1), B 926—933 (1), B 933—942 (1/1), L 949 (1/2), L 958 (1/2), L 966 (1/2), L 972 (1/2), L 977 (1/2), L 985 (1), L 1002 (1), L 1020 (1), L 1040 (1), B 1061—1075 (1/2—1), B 1082—1093 (1/2—1—1/2), B 1124—1143 (1/2—1—1/2), B 1160—1171 (1). Von 1066 bis 1225 ist continuirliche Absorption 1/2 vorhanden, von da bis 1250 von 0 bis 1 wachsende. Siehe Tafel I. Iklé[6]) giebt folgende Absorptionsmaxima, wobei die Stärke der Absorption in einer Schicht von 1 cm in Procenten in Klammern beigefügt ist: 2.45 μ (60%), 3.43 (93%), 4.1 (60%), 5.2 (50%), 6.68 (94%), 7.28 (95%).

ethylbutyrat hat nach Spring[4]) einen Absorptionsstreif bei 6353. Nach Hartley und Huntington[7]) lässt es Ultraviolett bis etwa 270 $\mu\mu$ durch.

ethyl-α-dibenzoylsuccinat. Nach Hartley und Dobbie[8]) beginnt in dicker Schicht volle Absorption bei 4606; sie weicht bei Verdünnung zurück bis etwa 4000, dann beginnt sich ein Absorptionsband 3927—3176 abzulösen, von 2875 herrscht wieder volle Absorption. Bei weiterer Verdünnung verschwindet das Band und die Endabsorption geht mehr zurück. Siehe Fig. 15.

ethyl-β-dibenzoylsuccinat. Nach Hartley und Dobbie[8]) ist die Absorption identisch mit der des γ-Esters: in dicker Schicht beginnt con-

1) J. S. Konic, Poln. wiss. Jahrg. **3**. p. 115—118 (1882)*. Beibl. d. Phys. **8**. p. 506 (1884).
2) J. Pauer, Wiedem. Ann. **61**. p. 363—379 (1897).
3) L. Puccianti, Nuovo Cim. (4) **11**. p. 241—278 (1900).
4) W. Spring, Bull. acc. Belg. (3) **33**. p. 165—195 (1896).
5) W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Trans. **172**, III. p. 887—918 (1881).
6) M. Iklé, Inaug.-Diss. Berlin 1903.
7) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans. **170**, I. p. 257—274 (1879)
8) W. N. Hartley and J. J. Dobbie, Trans. chem. soc. **77**. p. 498—509 (1900).

tinuirliche Absorption bei 358 $\mu\mu$, weicht bei Verdünnung zurück bis 266; dann erscheint ein Band 261—232, welches sich allmählich auf 2573—2437 verschmälert. Siehe Fig. 46 und 47.

Aethylen giebt nach Coblentz Bänder bei 3.28 μ, 6.98 μ.

Aethylenblau absorbirt nach Möhlau und Uhlmann[1]) bis C 1/2 D, zeigt hier zwei Maxima, kurz vor B und gleich hinter C.

Aethylenbromür giebt nach Spring[2]) ein Band 6200 und ein Doppelband bei 5413.

Aethylenchlorür erzeugt nach Spring[2]) ein Band bei 6227, ein Doppelband bei 5423. — Iklé[3]) findet Absorptionsmaxima mit der in Klammer beigefügten Stärke der Absorption durch 1 cm Schicht: 2.45 μ (53 %), 3.43 (85 %), 4.22 (60 %), 5.01 (31 %), 5.4 (27 %), 6.68 (72 %), 7.16 (92 %).

Aethylformiat hat nach Spring[2]) ein Band 6320, absorbirt im Ultraviolett nach Hartley und Huntington[4]) von etwa 310 an.

Aethylidenchlorid giebt nach Iklé[3]) folgende Absorptionsmaxima: 1.67 μ (13 %), 2.15 (56 %), 3.43 (91 %), 4.02 (75 %), 4.81 (50 %), 5.80 (63 %), 6.68 (55 %), von 6.88 wachsende Absorption, die bei 7.46 95 % erreicht.

Aethylindigo hat nach Krüss und Oeconomides[5]) in Chloroform einen Streif 6609—6526.

Aethyljodid. Russell und Lapraik[6]) geben einen Absorptionsstreif bei 724—716 an, während ihre Zeichnung 730—724 zeigt. Spring[2]) giebt 6240. Abney und Festing[7]) geben: L 732 (1), L 741 (1/2), L 771 (1/4), L 782 (1/4), L 813 (1/4), L 833 (1/4), L 867 (1), B 895—903 (0—1), B 903—907 (1), B 913—918 (1), B 928—930 (1), B 930—942 (1—0), L 949 (1/2), L 958 (1/2), L 966 (1/2), L 972 (1/2), L 977 (1/2), L 985 (1), L 1002 (1), L 1020 (1), L 1040 (1), B 1061—1075 (1/2—1—1/2), B 1082—1093 (1/2—1—1/2), B 1124—1143 (1/2—1—1/2), B 1160—1171 (1). Von 1066—1225 continuirliche Absorption 1/2, von 1225 bis 1250 Absorption 0—1. Siehe Tafel I. Nach Puccianti[8]) liegen Absorptionsmaxima mit der Stärke der Absorption in Procenten bei: 0.83 μ (10 %), 0.96 (9 %), 1.15 (12 %), 1.40 (12 %), 1.72 (75 %), 1.85 (18 %), 2.30 (96 %), 2.42 (100 %), 2.53 (87 %). Nach Iklé[3]) liegen Absorptionsmaxima bei: 2.45 (57 %), 3.43 (84 %), 4.61 (73 %), 5.60 (65 %), 6.29 (80 %), 7.46—8.05 (85 %).

Aethylisocyanat oder Aethylcarbimid absorbirt nach Hartley, Dobbie und Lauder[9]) continuirlich von 2748 an.

Aethylisocyanurat oder Aethyltricarbimid absorbirt nach denselben von

1) R. Möhlau und K. Uhlmann, Liebigs Ann. **289**. p. 90—130 (1896).
2) W. Spring, Bull. acc. Belg. (3) **33**. p. 165—195 (1896).
3) M. Iklé, Inaug.-Diss. Berlin 1903.
4) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans. **170**, I. p. 257—274 (1879).
5) G. Krüss und S. Oeconomides, Ber. chem. Ges. **16** p. 2051—2056 (1883).
6) W. J. Russell and W. Lapraik, J. chem. soc. **39**. p. 168—173 (1881).
7) W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Trans **172**, III. p. 887—918 (1881).
8) L. Puccianti, Nuovo Cim. (4) **11**. p. 241—278 (1900).
9) W. N. Hartley, J. J. Dobbie and A. Lauder, Trans. chem. soc. **79**. p. 848—863 (1901).

2436 an, wenn 1 mg-Molecel in 20 cm³ Alcohol gelöst ist und die Schichtdicke 25 mm beträgt; bei 1 mm wird von 2187 an absorbirt.

ethylmercaptan zeigt nach Julius[1]) Absorptionsmaxima bei 3.6 μ, 8.5 10.2, 13.6, 16.6. Die Wellenlängenangaben sind indessen sehr unsicher.

ethylnilblau absorbirt nach Möhlau und Uhlmann[2]) von B bis D ½ E, mit zwei Maximis bei C und D.

ethylnilblaubase absorbirt nach denselben D ¼ E bis F ⅓ G, Maximum bei E ⅓ F.

ethylnitrat ist im Ultravioelett von Soret und Rilliet[3]) untersucht, im Ultraroth von Abney und Festing[4]). Hier zeigt es: L 741 (½), L 873 (½), B 896—907 (¼), B 907—915 (1), B 952—963 (0—¾—0), B 996—1006 (0—¾—0), L 1020 (½), B 1036—1051 (0—¾—0), B 1096—1108 (0—¾—0), B 1159—1171 (0—¾—0), von 1010 an kontinuirliche Absorption ½. [Die Bedeutung der Bezeichnung siehe bei Acetessigäther]. Siehe Tafel II.

ethylnitrit siehe p. 369.

ethyloxalat, nach Abney und Festing[4]): L 741 (½), L 873 (½), B 896—907 (0—½), B 907—915 (1), B 952—963 (0—¾—0), B 1036—1051 (0—¾—0), B 1096—1110 (0—¾—0), B 1159—1171 (0—¾—0). Von 952 an continuirliche Absorption ½. Siehe Tafel II.

ethylpropionat absorbirt im Ultraviolett nach Hartley und Huntington[5]) etwa von 260 an.

ethylsenföl hat nach Coblentz[6]) im Ultraroth Absorptionsstreifen bei 3.4 μ, 4.75—4.8, 5.8, 6.4—6.6, 6.95—7.0, 7.3, 7.5—7.55, 8.6—8.8, 8.9—9.0, 9.45, 10.0—10.2, 10.7, 11.2—11.4, 12.6, 14.0—14.2.

ethylsulfit zeigt nach Abney und Festing[4]) Linien und Bänder mit der in Klammer beigefügten Intensität, die von 0 bis 1 wächst: L 741 (1), L 867 (1), L 886 (½), B 907—913 (0—¾), B 913—917 (1), B 917—922(¾—½), B 922—942 (½—0), B 1030—1075 (0—½), L 1040 (1), B 1061—? (½). Siehe Taf. II.

ethylsulfocyanat giebt nach Coblentz[6]) im Ultraroth Bänder bei 3.4 μ, 4.65, 5.6—5.7, 6.2—6.4, 6.9—7.0, 7.25, 8.95, 9.45, 10.3, 10.7, 12.1—12.6, 12.95.

ethylvalerianat absorbirt nach Hartley und Huntington[5]) von etwa 270 $\mu\mu$ an.

ethylviolett giebt nach Formánek[7]) ein Band bei 5960.

anin absorbirt nach Soret[8]) von etwa 227 $\mu\mu$ an.

aun. Der feste Alaun absorbirt nach Melloni stark Wärmestrahlen; aber schon Melloni sagt, dass eine Lösung in Wasser sich nicht viel anders

1) W. H. Julius, Verhand. k. Akad. v. Wet. Amsterdam. **1**, 1. p. 1—49 (1892).
2) R. Möhlau und K. Uhlmann, Liebigs Ann. **289**. p 90—130 (1896).
3) J. L. Soret et A. A. Rilliet, C. R. **89**. p. 747—749 (1879).
4) W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Trans. **172**, III. p. 887—918 (1881).
5) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans. **170**, I. p. 257—274 (1879).
6) W. W. Coblentz, Astrophys. J. **20**. p. 207—223 (1904).
7) J. Formánek, Zs. f. Farben- und Textil-Chemie. **2**. Heft 24 (1903).
8) J L. Soret, Arch. sc. phys. et nat. (3) **10**. p. 429—494 (1883).

verhalte, als reines Wasser; er fand, dass sie 12 resp. 11% durchlassen. Trotzdem ist merkwürdiger Weise lange Zeit, und auch heute noch vielfach, Alaunlösung benutzt worden, um Wärmestrahlen zu absorbiren. Abney und Festing[1]) geben noch an, die Alaunlösung absorbire kaum doppelt so viel, als Wasser, die späteren Beobachter finden gar keinen Unterschied: Conroy[2]), Guillaume[3]), Bidwell[4]), Draper[5]), Zsigmondi[6]), Nichols[7]), Friedel[8]), Donath[9]). Ausschliesslich Porter[10]) findet stärkere Absoprtion, wohl durch Fehlerquellen.

Stellen mit metallischer Reflexion liegen nach Aschkinass[11]) bei 9.05 μ und zwischen 30 und 40 μ.

Für das Ultraviolett wird ziemlich gute Durchlässigkeit erwähnt von Miller[12]), Soret[13]), Nichols[14]). Agafanoff[15]) findet bei Ammoniakalaun ein Absorptionsband bei 257—226 $\mu\mu$. Vielleicht rührt dies nur von einer sich meist im Ammoniak findenden Verunreinigung her (siehe § 265).

Albumin. Die Absorption im Ultraviolett ist zuerst von Soret[16]) mit Rücksicht auf die Durchsichtigkeit der Augenmedien untersucht. Alle Albumine geben ein Band bei etwa 274, während Cd 18 (257 $\mu\mu$) durchgelassen wird. Hartley[17]) stimmt dem bei, in reinem Albumin liege das Band bei 2948—2572. Blyth[18]) findet für Eiweiss das Band 2850—2655, volle Absorption von 2360 an, für Wittes Pepton: 2875—2826, volle Absorption von 2256 an. Er meint, das Albuminband rühre von Tyrosin her.

Alcanna oder Alcannin der rothe Farbstoff der Alcannawurzel (Anchusa tinctorum) giebt ein charakteristisches Absorptionsspectrum, für das zuerst Brewster[19]), dann Vogel[20]), Dupré[21]), Lepel[22]) Zeichnungen geben,

1) W. de W. Abney and E. R. Festing, Proc. Roy. Soc. **38**. p. 77—83 (1885).
2) J. Conroy, Proc. Roy. Soc. **47**. p. 55—67 (1889).
3) C. E. Guillaume, Nat. **44** p. 510—551 (1891).
4) S. Bidwell, Nat. **44**. p. 565 (1891).
5) H. Napier Draper, Nat. **44**. p. 416 (1891).
6) R. Zsigmondy, Polytechn. J. **289**. p. 237—239 (1893).
7) E. F. Nichols, Physic. Rev. **1**. p. 1—18 (1893).
8) Ch. Friedel, Wiedem. Ann. **55**. p. 153—478 (1895).
9) B. Donath, Wiedem. Ann. **58** p. 608—661 (1896).
10) T. C. Porter, Nat. **45**. p. 29 (1891).
11) E. Aschkinass, Drudes Ann. **1**. p. 42—68 (1899).
12) W. A. Miller, Phil. Trans. **152**, I. p. 861—887 (1863).
13) J. L. Soret, Arch. sc. phys. et nat. (2) **61**. p. 322—359 (1878)
14) E. Nichols, Physic. Rev. **2**. p. 302—305 (1895).
15) V. Agafanoff, Arch. sc phys. et nat. (4) **2**. p. 349—364 (1896).
16) J. L. Soret, Arch. sc. phys. et nat. (3) **10**. p. 429—494 (1883); C. R. **97**. p. 572—575 642—641 (1883).
17) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **51**. p. 58—61 (1887).
18) A. W. Blyth, Trans. chem. soc. **75**. p. 1162—1166 (1899).
19) D. Brewster, Phil. Mag. (4) **24**. p. 441—447 (1862).
20) H. W. Vogel, Ber. chem. Ges. **11**. p. 913—920, 1363—1371 (1878); Practische Spectralanalyse ... Berlin 1889, p. 407.
21) A. Dupré, J. chem. soc. **38**. p. 613—617 (1880).
22) F. v. Lepel, Ber. chem. Ges. **13**. p. 763—766 (1880).

das auch Sorby[1]) und Müller[2]) beschreiben. Formánek[3]) giebt für die Lösung in Aethylalcohol die Bänder bei: 5640, 5451, 5240, 4885, in Amylalcohol: 5660, 5471, 5258, 4900. Der dritte Streif ist der stärkste. Laubenthal[4]) findet in Aethylalcohol: 5637, 5443, 5227, 4872. Durch Zusatz von Alkalien färbt sich die Lösung blau; mit Ammoniak zeigt sie: 6128 und 5948, mit Kalilauge 6311 und 5845. Ueber die mit Alcanna gebildeten Lacke siehe § 317.

dehyd zeigt nach Russell und Lapraik[5]) einen Streif bei 630—620. Nach Abney und Festing[6]) sind im Ultraroth folgende Streifen: L 732 (1½), L 867 (½), B 895—907 (0—½—¾), B 911—925 (0—¾—½), L 947 (½), B 971—1020 (0—½—0), L 985 (¾), L 1020 (¾), B 1040—1090 (0—½—0), B 1047—1061 (1); B 1135 (1), B 1165 (1). Siehe Tafel III.

dehydgrün. Das Spectrum zeigt nach Vogel[7]) ein Band zwischen etwa 656 und 630, mit Ammoniak drei Bänder, etwa bei 690, 640, 590. Nach Acworth[8]) zeigt ein damit gefärbtes Gelatineblatt zwei Bänder, 692—615, Maximum 629, und 602—565, Maximum 589. Nach Katz[9]) liegt das Maximum des einen beobachteten Bandes in Aethyl- und Amyl-Alcohol und in Chloroform bei 625.

izarin, früher aus der Krapp-Wurzel, Rubia tinctorum, hergestellt. Das Absorptionsspectrum scheint zuerst von Stokes[10]) beobachtet zu sein. Es ist je nach der Lösung ziemlich verschieden; zahllose Beschreibungen und kleine Zeichnungen sind vorhanden, so von Haerlin[11]), Stein[12]), Reynolds[13]), Perkin[14]), Boettger und Petersen[15]), H. W. Vogel[16]), Lepel[17]), Rosenstiehl[18]), Liebermann und Kostanecki[19]). Messungen liegen vor von Grimm[20]), Krüss[21]), Liebermann[22]), Formá-

1) H. C. Sorby, Proc. Roy. Soc. **15.** p. 433—455 (1867).
2) N. J. C. Müller, Pringsheim Jahrb. f. wiss. Bot. **20.** p. 78—105 (1888).
3) J. Formánek, Qualitative Spectralanalyse anorganischer Körper. Berlin bei Mückenberger 1900. Siehe p. 80.
4) G. Laubenthal, Drudes Ann. **7.** p. 851—861 (1902).
5) W. J. Russell and W. Lapraik, J. chem. soc. **39.** p. 168—173 (1881).
6) W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Trans. **172,** III p. 887—918 (1881).
7) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse . . . Berlin 1889, p. 362.
8) J. J. Acworth, Wiedem. Ann. **42.** p. 371—406 (1891).
9) G. J. Katz, Inaug.-Diss. Erlangen 1898.
10) G. G. Stokes, J. chem. soc. **12.** p. 219—221 (1860).
11) J. Härlin, Pogg. Ann. **118.** p. 70—78 (1863).
12) W. Stein, J. f. pract. Chem. **97.** p. 234—242 (1866).
13) J. E. Reynolds, Chem. News. **18.** p. 19—51 (1868).
14) W. H. Perkin, J. chem. soc. (2) **8.** p. 133—143 (1870).
15) R. Böttger und Th. Petersen, Ber. chem. Ges. **4.** p. 778—779 (1871).
16) H. W. Vogel, Ber. Berl. Akad. 1878. p. 409—431.
17) F. v. Lepel, Ber. chem. Ges. **11.** p. 1146—1151 (1878).
18) A. Rosenstiehl, C. R. **88.** p. 1194—1196 (1879).
19) C. Liebermann und St. v. Kostanecki, Ber. chem. Ges. **19.** p. 2327—2832 (1886).
20) F. Grimm, Ber. chem. Ges. **6.** p. 506—512 (1873).
21) G. Krüss, Zs. f. physik. Chem. **2.** p. 312—337 (1888).
22) C. Liebermann, Ber. chem. Ges. **21.** p. 2527 (1888).

nek.[1]) Von den Angaben sei Folgendes angeführt: Alizarin in Wasser, Alcohol oder Aether absorbirt nur die kurzen Wellenlängen. Erst bei Zusatz von Alkalien, oder bei Lösung in Schwefelsäure erscheinen Absorptionsstreifen. Nach Formánek erhält man in Aethylalcohol + Ammoniak nur ein verwaschenes Band bei 5536, in Aethylalcohol + alcoholischer Kalilösung: 6255, 5795, 5393 (Vogel sieht hier noch einen Streifen bei 487); in Amylalcohol + Ammoniak 5173, in Amylalcohol + Kali: 6273, 5808, 5403; nach Krüss in Schwefelsäure: 6095, 4994 (später giebt Krüss[2]) 6054 und 4931); nach Grimm in Natronlauge: 610, 574, 523. — Gernez[3]) will im Dampf von Alizarin Absorptionsbanden gesehen haben, Vogel findet nur einseitige Absorption des Blau.

Alizarinblau in Wasser + Ammoniak absorbirt lange Wellen bis E, kurze von F ½ G an. Fügt man Salpetersäure im Ueberschuss zu, so entsteht ein Band im Grün mit zwei Maximis, auf E und b ½ F. — Alizarinblau in Aethylalcohol + Ammoniak zeigt drei Bänder, bei 686, 627, 589. — Diese Angaben kommen von Vogel[4]). Nach Formánek[5]) zeigt Alizarinblau S in Wasser einseitige Absorption des Grün und Blau, bei Zusatz von Ammoniak erscheint noch ein Streif bei 6849; mit Kalilauge sind 2 Streifen sichtbar: 6849 und 6175. In Aethylalcohol + Kalilauge: 6239, 577. — Buss[6]) giebt Folgendes an: Alizarinblau S, die Natriumbisulfidverbindung eines Dioxyanthrachinonchinolin, absorbire in Wasser von 550—434 und von 375 an. Die alkalische blaue Lösung absorbire bis 650, habe ein Band 590—560, absorbire von 320 an.

Alizarinmonoäthyläther besitzt nach Liebermann[7]) und nach Krüss[2]) Bänder bei 598 und 487.

Alizarinorange siehe Nitroalizarin.

Alkaliblau, das Natronsalz der Triphenylrosanilinmonosulfosäure. Nach Bernthsen[8]) giebt Alkaliblau 6 B ein Band bei 590, nach Acworth[9]) in Gelatine bei 595. Formánek[5]) beschreibt zwei Sorten: Alkaliblau 6 B giebt in Wasser: 5515, in Aethylalcohol 6013, in Amylalcohol 6041. Alkaliblau B giebt in Wasser 544, 506, in Aethylalcohol 590, im Amylalcohol 601.

Allantoïn giebt nach Soret[10]) ein Band zwischen 274 und 257 $\mu\mu$.

Allofluoresceïn zeigt nach Pawlewski[11]) einen Absorptionsstreif im Grünblau und Blau.

1) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis . . . Berlin 1900. p. 174.
2) G. Krüss, Zs. f. physik. Chem. **18**. p. 559—462 (1895).
3) D. Gernez, C. R. **74**. p. 465—468 (1872).
4) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse . . . Berlin 1889. p. 393.
5) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis . . . Berlin 1900. p. 170.
6) O. Buss, Inaug.-Diss. Bern 1896.
7) C. Liebermann, Ber. chem. Ges. **21**. p. 2527 (1888).
8) A. Bernthsen, Liebigs Ann. **230**. p. 73—211 (1855).
9) J. J. Acworth, Wiedem. Ann. **42**. p. 371—406 (1891).
10) J. L. Soret, Arch. sc. phys. et. nat. (3) **10**. p. 429—494 (1883).
11) Br. Pawlewski, Ber. chem. Ges. **28**, 3. p. 2360—3262 (1895).

Alloxan ist nach Soret[1]) sehr durchsichtig bis etwa 315, scheint einen Absorptionsstreif von da bis 274 zu haben, wird von 250 an ganz undurchlässig.

Allylacetat absorbirt nach Magini[2]) in Schicht von 1 cm alle Wellenlängen unter 3385.

Allylalcohol. Im Ultraroth findet Puccianti[3]) Absorptionsmaxima mit der in Procenten angegebenen Stärke der Absorption bei: 1.0 μ (4%), 1.17 (7%), 1.71 (68%), 2.13 (90%), 2.25 (95%), 2.31 (99%), 2.45 (96%), 2.55 (97%), 2.71 (91%). Abney und Festing[4]) finden folgende Linien und Bänder mit der von 0 bis 1 wachsenden Intensität: B 873—877 (0—3/4—0), B 885—900 (0—3/4—0), 930—966 (0—3/4), L 966 (1), 966—989 (1/4), B 989—1037 (1/2), 1045 (1). Siehe Tafel III. — Im Ultraviolett ist die Durchlässigkeit gering; nach Magini[2]) absorbirt 1 cm alles unter 3020. Aehnlich äussern sich Hartley[5]) und Drossbach[6]).

Allylsulfid besitzt nach Abney und Festing[7]) Linien und Bänder mit der in Klammer beigefügten Intensität, welche von 0 bis 1 wächst: B 873—877 (0—3/4—0), B 893—900 (0—3/4—0), B 921—936 (0—3/4—0), L 966 (1), L 989 (1), B 1061—? (0—1), L 1110 (1). Siehe Tafel III.

Althaea rosea, Gartenmalve. Der Farbstoff der Blüthenblätter wird zur Weinfälschung benutzt und ist daher wiederholt untersucht. Nach Vogel[8]) zeigt ein Auszug mit alcoholischem Wasser ein Band D—F, von G an wachsende Absorption. Mit Ammoniak erscheint ein Band C bis D 1/2 E und Absorption von F an. Macagno[9]) giebt ein Band 6550—6150 mit Maximum 6520—6325, und wachsende Absorption von 5225 an. Aehnliche Angaben wie Vogel machen auch Hasterlik[10]) und Müller[11]).

Ameisensäure giebt nach Abney und Festing[7]) im Ultraroth Linien und Bänder mit den in Klammer beigefügten Intensitäten, welche von 0 bis 1 wachsen: L 732 (1/2), B 893—930 (1/2), B 930—966 (1/4), B 966—973 (1/4—1), von 968 an. Siehe Tafel II.

Nach Spring[12]) erscheint eine Schicht von 5 m blaugrün, eine von 26 m gelbgrün. Nach Hartley und Huntington[13]) absorbirt eine dünne Schicht von etwa 300 $\mu\mu$ an.

1) J. L. Soret, Arch. sc. phys. et nat. (3) **10**. p. 429—494 (1883).
2) R. Magini, Nuovo Cim. (5) **6**. p. 343—370 (1903).
3) L. Puccianti, Nuovo Cim. (4) **11**. p. 241—278 (1900).
4) W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Trans. **172**, III. p. 887—918. (1881).
5) W. N. Hartley, J. chem. soc. **39**. p. 153—168 (1881).
6) G. P. Drossbach, Ber. chem. Ges. **35**. p. 1486—1489 (1902).
7) W. de W. Abney and E. R. Festing, **172**, III. p. 887—918 (1881).
8) H. W. Vogel, Ber. chem. Ges. **8**. p. 1246—1254 (1875); Practische Spectralanalyse... Berlin 1889.
9) H. Macagno, Chem. News. **43**. p. 202—203 (1881).
10) A. Hasterlik, Inaug.-Diss. Erlangen 1889.
11) N. J. C. Müller, Pringsheim. Jahrb. f. wiss. Bot. **20**. p. 78—105 (1888).
12) W. Spring, Bull. acc. Belg. (3) **32**. p. 43—51 (1896).
13) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans. **170**, I. p. 257—274 (1879).

Amidoalizarin giebt nach Perkin[1]) Bänder: hinter D, bei E, vielleicht noch eins bei F. Nach Krüss[2]) zeigt die Lösung in Schwefelsäure: 5313 und 4952, beide sehr unscharf. Brasch[3]) findet in alcoholischem Kali drei Bänder: D 1/3 E, E und b 4/5 F.

β-Amidoalizarin giebt nach Krüss[2]) in Schwefelsäure Bänder bei 5403 und 4991.

Amidoazobenzol absorbirt nach Landauer[4]), Messerschmidt[5]) und nach Pauer[6]) nur die kürzeren Wellen continuirlich. Das Hydrochlorid zeigt ein Band E bis F 1/2 G. Grebe[7]) giebt Absorption von 480 an: bei Verdünnung mit Wasser aber ein Band 550—440.

Grebe bespricht die Spectra zahlreicher Körper, die durch Combination mit Amidoazobenzol entstehen. Als Lösungsmittel dient Schwefelsäure.

Amidoazobenzol + α-Naphtol absorbirt bis etwas über D, mit zwei Maximis: 655, 625.

Amidoazobenzol + β-Naphtol giebt ein Band B 1/2 C—D 1/2 E mit zwei Maximis: 640, 580.

Amidoazobenzol + α-Naphtolmonosulfosäure, Na-Salz: zwei Bänder, 627, 575.

Amidoazobenzol + β-Naphtolmonosulfosäure 2·8, Na-Salz: Doppelband 598, 572. Beim Verdünnen erscheinen zwei andere Spectra, erst ein Band auf D, dann ein Doppelstreif von D bis F.

Amidoazobenzol + β-Naphtolmonosulfosäure 2·6, Na-Salz: Doppelband 610, 580.

Amidoazobenzol + α-Naphtoldisulfosäure 1·4·8, Na-Salz: Doppelband 630, 575.

Amidoazobenzol + β-Naphtoldisulfosäure 2·3·6, Na-Salz: zwei Bänder: 616, 573. Beim Verdünnen wird die Lösung erst blau, zeigt dann ein Doppelband zwischen C und E, dann blassroth mit Doppelband von D bis F.

Amidoazobenzol + β-Naphtoldisulfosäure 2·6·8, Na-Salz: Doppelband 592, 550. Beim Verdünnen erst blau mit Band 627—E, dann blass rosa.

Amidoazobenzol + α-Naphtoltrisulfosäure: zwei Bänder, 620, 573. Beim Verdünnen blau mit Doppelband 627—E, dann rothviolett mit Doppelband D—F.

Amidoazobenzol + β-Naphtoltrisulfosäure, Na-Salz: Doppelband 600, 555. Beim Verdünnen erst blau, dann gelb.

Amidoazobenzoldisulfosäure. Grebe untersucht Farbstoffe, die durch Combination entstehen. Lösungsmittel ist Schwefelsäure.

1) W. H. Perkin, J. chem. soc. (2) **14.** p. 578—581 (1876).
2) G. Krüss, Zs. f. physik. Chem. **2.** p. 312—337 (1888).
3) R. Brasch, Ber. chem. Ges. **24** p. 1610—1619 (1891).
4) J. Landauer, Ber. chem. Ges. **14.** p. 391—394 (1881).
5) J. B. Messerschmidt, Wiedem. Ann. **25.** p. 655—675 (1885).
6) J. Pauer, Wiedem. Ann. **61** p. 363—379 (1897).
7) C. Grebe, Zs. f. physik. Chem. **10.** p. 673—698 (1892).

Amidoazobenzoldisulfosäure + α-Naphtol, Na-Salz, absorbirt bis D 1/3 E, von F 1/2 G an. Beim Verdünnen blau, dann hellroth mit Band bei F.

A + β-Naphtol, Na-Salz, absorbirt bis D 3/5 E, von F an. Beim Verdünnen durch Blau in Blassgelb.

A + α-Naphtolmonosulfosäure, Na-Salz: Doppelband 688, 596; beim Verdünnen rosa-violett mit Doppelband 627—F.

A + β-Naphtolmonosulfosäure 2·8, Na-Salz: Band 620. Beim Verdünnen wird die blaue Lösung braunviolett, absorbirt stark im Grün, 545—F.

A + β-Naphtolmonosulfosäure 2·6, Ba-Salz. Wie das vorige; beim Verdünnen blassgelb ohne Bänder.

A + α-Naphtoldisulfosäure 1·4·8, Na-Salz: zwei Bänder 631, 584. Beim Verdünnen roth mit Doppelband D—F.

A + β-Naphtoldisulfosäure 2·3·6, Na-Salz: Doppelband 630, 575. Beim Verdünnen rothviolett.

A + β-Naphtoldisulfosäure 2·6·8, Na-Salz: Band 589. Beim Verdünnen erst hellblau mit Verschiebung des Bandes nach Roth, dann roth mit Schatten im Grün.

A + α-Naphtoltrisulfosäure, Ba-Salz: himmelblau, Doppelband 629, 582; beim Verdünnen roth mit Doppelband D—F.

A + β-Naphtoltrisulfosäure, Na-Salz: blauviolett, Doppelband 607, 580. Beim Verdünnen erst blau, wie voriges, dann roth mit Band D—F.

Amidoazobenzolmonosulfosäure. Grebe untersucht Combinationen mit anderen Körpern, Lösungsmittel Schwefelsäure.

A + α-Naphtol, Na-Salz: dunkelgrün, Absorption bis 627.

A + β-Naphtol, Na-Salz: grün, Absorption bis D.

A + β-Naphtolmonosulfosäure 2·8, Na-Salz: blau mit Band etwa 620.

A + α-Naphtoldisulfosäure 1·4·8, Na-Salz: blau, Doppelband 642 und ? Beim Verdünnen hellblau, Band B bis 610, dann roth mit Band 610—F.

A + β-Naphtoldisulfosäure 2·3·6, Na-Salz: blauviolett, Doppelband 607, 575. Beim Verdünnen Band 630—D, dann roth mit Band im Grün.

A + β-Naphtoldisulfosäure 2·6·8, Na-Salz: violett, Band 587. Beim Verdünnen durch Blau in Hellrosa.

A + α-Naphtoltrisulfosäure, Na-Salz: blauviolett, Band C—D,

A + β-Naphtoltrisulfosäure, Na-Salz: violett, Band D—F.

Amidoazonaphtalin absorbirt nach Landauer[1]) in Alcohol in dicker Schicht von D, in dünner von b an; das Hydrochlorid zeigt ein Band von D bis F, stark von D 1/2 E bis E.

Amidoazo-α-naphtalin absorbirt nach Hartley[2]) in dicker Schicht von 624 $\mu\mu$ an. Bei Verdünnung tritt bei 368 wieder Licht durch, so dass ein Band 550—368 sichtbar ist; dahinter beginnt wieder wachsende Absorption. Siehe Fig. 80.

1) J. Landauer, Ber. chem. Ges. **14**. p. 391—394 (1881).
2) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **51**. p. 153—202 (1887).

Amidoazo-β-naphtalin zeigt nach Hartley[1]) ein sehr ähnliches Spectrum. Das Band liegt zwischen 510 und 405, bei sehr grosser Verdünnung bei 478—448. Siehe Fig. 80.

Amidoazotoluol. Grebe[2]) untersucht Farbstoffe, die durch Combination mit anderen Körpern entstehen; Lösungsmittel Schwefelsäure.

A + α-Naphtol: grün, absorbirt bis D und von F $^1/_2$ G an.

A + β-Naphtol: dunkelgrün, Bänder 656, 604 und D $^1/_3$ E. Beim Verdünnen Doppelband D—F.

A + α-Naphtolmonosulfosäure, Na-Salz: blau, Doppelband 629, 589.

A + β-Naphtolmonosulfosäure 2·8, Na-Salz: blau, 2 Bänder 620, 580.

A + β-Naphtolmonosulfosäure 2·6, Na-Salz: blau, Doppelband 630, 589.

A + α-Naphtoldisulfosäure 1·4·8, Na-Salz: blau, Doppelband 630, 575.

A + β-Naphtoldisulfosäure 2·3·6, Na-Salz: blau, zwei Bänder 635, 580.

A + β-Naphtoldisulfosäure 2·6·8, Na-Salz: braunroth, Doppelband 615, 580.

A + α-Naphtoltrisulfosäure, Na-Salz: braungelb, zwei Bänder 640, 592, Absorption von F $^1/_2$ G an. Beim Verdünnen Band D—F.

Amidoazotoluolmonosulfosäure wird von Grebe[2]) in Combinationen untersucht, Lösungsmittel Schwefelsäure.

A + α-Naphtol, Na-Salz: dunkelgrün, absorbirt bis D, von F $^1/_3$ G an. Beim Verdünnen roth, Band D—F.

A + β-Naphtol, Na-Salz: grün, absorbirt bis 627, von F $^1/_2$ G an.

A + α-Naphtolmonosulfosäure, Na-Salz: blau, Doppelband 647, 589 und Band b bis F $^2/_5$ G. Beim Verdünnen blaugrün, dann roth.

A + β-Naphtolmonosulfosäure 2·8, Na-Salz: blau, Doppelband 630, 585.

A + β-Naphtolmonosulfosäure 2·6, Na-Salz: blau, Doppelband 650, 589. Band auf F.

A + α-Naphtoldisulfosäure 1·4·8, Na-Salz: blau, Doppelband 630, 575.

A + β-Naphtoldisulfosäure 2·3·6, Na-Salz: blaugrün, Doppelband C bis b, Maxima bei 630 und 580.

A + α-Naphtoltrisulfosäure, Na-Salz: blau, zwei Bänder, 650 und vor D.

A + β-Naphtoltrisulfosäure, Na-Salz: blau, zwei Bänder, 630, 585.

Amidoazoxylol wird von Grebe[2]) combinirt mit α-Naphtolmonosulfosäure, Na-Salz, untersucht, gelöst in Schwefelsäure. Die Lösung ist blau, absorbirt bis D $^1/_2$ E, wird beim Verdünnen blassgelb.

p-Amidobenzoësäure hat nach Magini[3]) ein starkes Absorptionsband etwa 300 bis 240, welches sich bei Verdünnung bei etwa 260 zusammenzieht.

o-Amidobenzoësäure hat nach demselben ein schwaches Band von etwa 340 (?) bis etwa 270, dann wachsende Absorption.

m-Amidobenzoësäure hat nach demselben ein schwaches Band etwa 330 bis 270, dann wachsende Absorption.

1) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **51**. p. 153—202 (1887).
2) C. Grebe, Zs. f. physik. Chem. **10** p. 673—698.
3) R. Magini, Nuovo Cim. (5) **6**. p. 343—370 (1903).

Amidoindigo giebt nach Krüss[1]) in Schwefelsäure ein Band 5889.

ω-Aminoäthylpiperonylcarboxylanhydrid in Alcohol absorbirt nach Hartley[2]) in dicker Schicht von 326 μμ an. Bei Verdünnung löst sich ein Band 318—286 ab, die Endabsorption weicht allmählich immer mehr zurück. Siehe Fig. 63.

Ammoniak siehe § 265.

Ammoniumsulfomolybdat zeigt nach Braun[3]) ein Absorptionsband zwischen b und F. Krüss[4]) bestreitet die Richtigkeit.

Amygdalin löst sich nach Vogel[5]) in Schwefelsäure mit rother Farbe und liefert — namentlich erwärmt — ein Band bei D 1/3 E.

Amylacetat besitzt nach Spring[6]) Bänder bei 6369 und 6150.

Amyläther giebt nach Abney und Festing[7]) im Ultraroth folgende Absorption: L 753 (1/2), L 893 (1/2), B 913—922 (1/2), B 922—927 (1), 927—942 (1/2), B 912—919 (1/2—0), B 966—1002 (0—1—0), L 1040 (1), L 1066 (1), B 1040—1066 (1/4), B 1066—1139 (1/2), 1139—1150 (0—1—0), B 1165 (1). [Die Bedeutung der Zeichen siehe bei Acetessigäther.] Siehe Tafel II.

Amylalcohol zeigt nach Schönn[8]) im Sichtbaren Banden bei 659, 636, 563; Spring[6]) sieht nur das Band bei 638. Russell und Lapraik[9]) geben die Wellenlängen 638—630. Abney und Festing[7]) finden: L 753 (1/2), L 893 (1/2), B 913—923 (1/2), B 923—927 (1), B 927—912 (1/2), B 949—973 (0—1/4—0), B 973—985 (1/4), B 985—994 (0—3/4), B 991—1002 (3/4), L 1002 (1), L 1020 (1), B 1066 (1), B 1087 (1), B 1135 (1), B 1165 (1), B 1066—? (1/2). Siehe Tafel I. Julius[10]) findet ein Absorptionsmaximum bei 3.5 μ, von 8 μ an volle Absorption.

Amylbromid giebt nach Spring[6]) ein Band 6369 und ein Doppelband bei 6257. Im Ultraroth finden Abney und Festing[7]) Linien und Bänder mit der in Klammern beigefügten Intensität, welche von 0 bis 1 wächst: L 732 (1/2), L 752 (1/2), L 867 (1/2), L 886 (1/2), B 895—907 (1/2), B 917—930 (1), B 930—912 (1/2), B 957—971 (0—1—0), L 1020 (1/2), L 1040 (1/2), B 1066 (1), B 1086 (1), B 1135 (1), B 1165 (1), B 1066—? (1/2). Siehe Tafel I.

Amylbutyrat absorbirt nach Hartley und Huntington[11]) von etwa 350 an continuirlich.

Amylchlorid zeigt nach Spring[6]) ein Band 6369 und ein Doppelband bei 6301.

1) G. Krüss, Zs. f. physik. Chem. **2**. p. 312—337 (1888).
2) W. N. Hartley, Phil. Trans. **171**, II. p. 471—521 (1885).
3) C. D. Braun, Chem. Centrbl. (2) **12**. p. 101—109 (1867).
4) G. Krüss, Liebigs Ann. **225**. p. 1—57 (1884).
5) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse . . . Berlin 1889. p. 457.
6) W. Spring, Bull. acc. Belg. (3) **33**. p. 165—195 (1896).
7) W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Trans. **172**, III. p. 887—918 (1881).
8) J. L. Schönn, Wiedem. Ann. **6**. p. 267—270 (1878).
9) W. J. Russell and W. Lapraik, J. chem. soc. **39**. p. 168—173 (1881).
10) W. H. Julius, Verh. k. Akad. v. Wet. Amsterdam. **1**, 1. p. 1—49 (1892).
11) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans. **170**, I. p. 257—274 (1879).

Amylen giebt nach **Russell** und **Lapraik**[1]) ein Band 636–627, nach **Spring**[2]) 6320. Nach **Hartley**[3]) absorbirt es von etwa 274 an continuirlich.

Amylformiat ist nach **Hartley** und **Huntington**[4]) bis 260 durchlässig.

Amyljodid hat nach **Russell** und **Lapraik**[2]) ein Band bei 637–626. Nach **Abney** und **Festing**[5]) zeigt es im Ultraroth dasselbe Spectrum wie Amylbromid.

Amylnitrat absorbirt im Ultraviolett stark: eine Schicht von 1 cm lässt nach **Soret** und **Rilliet**[6]) nur bis 326 hindurch.

Amylnitrit giebt nach **Abney** und **Festing**[5]) Linien und Bänder mit den beigefügten Intensitäten: L 753 (1/2), L 886 (1/2), B 907–915 (1/2), B 915–928 (1), B 928–942 (1/2), L 966 (1/2), L 985 (1), L 1002 (1/2), L 1020 (1/2), B 1010 (1), B 1067 (1), B 1086 (1), B 1135 (1), B 1165 (1), B 1040–? (1/2–1). Siehe Tafel II. Für Ultraviolett siehe p. 369.

Amylpropionat lässt nach **Hartley** und **Huntington**[4]) bis 260 $\mu\mu$ hindurch.

Anethol giebt nach **Abney** und **Festing**[5]) im Ultraroth Bänder mit den in Klammer beigefügten Intensitäten, die von 0 bis 1 wachsen: B 873–880 (0–3/4–0), B 891–905 (0–3/4–0), B 915–921 (0–3/4–0), B 925–930 (1), B 1037–1041 (0–3/4–0), B 1061–1119 (3/4), B 1121–? (1/2). Siehe Tafel III.

Anilin. Für das sichtbare Spectrum liegen nur Beobachtungen von **Russell** und **Lapraik**[7]) vor, sie finden Bänder: 706–700, 653–647, 631–629, 614–609. Nach **Hartley** und **Huntington**[4]) absorbirt eine dickere Schicht von etwa 310 $\mu\mu$ an: bei dünnerer Schicht ist ein Absorptionsband zwischen etwa 285 und 274 sichtbar, volle Absorption von 250 an. Bei noch viel grösserer Verdünnung, wo das erste Band längst verschwunden ist, tritt ein weiteres etwa 240–232 auf. **Pauer**[8]) erreicht nur das erste Stadium, giebt für das erste Band 298–268. — Der Dampf soll nach **Pauer** zahlreiche Linien zwischen 2975 und 2760 geben, wahrscheinlich ein Bandenspectrum. (Siehe pag. 367.) — Für das Ultraroth liegen Angaben von **Abney** und **Festing**[5]) vor: B 711–720 (0–1–0), B 778–781 (0–1/4), B 781–800 (1), B 800–805 (1/4–0), L 867 (1/2), B 867–872 (1/4), B 872–889 (1–0), L 930 (1/2), L 967 (1/2), B 985–995 (1), 1020–1037 (1), B 1037–1040 (1–3/4), B 1040–1135 (3/4), B 1135 (1), B 1135

1) W. J. Russell and W. Lapraik, J. chem. soc. **39**. p. 168–173 (1881).
2) W. Spring, Bull. acc. Belg. (3) **33**. p. 165–195 (1896).
3) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **39**. p. 153–168 (1881).
4) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans. **170**, I. p. 257–274 (1879).
5) W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Trans. **172**, III. p. 887–918 (1881).
6) J. L. Soret et A. A. Rilliet, C. R. **89**. p. 747–749 (1879).
7) W. J. Russell and W. Lapraik, Nat. **22**. p. 368–370 (1880); J. chem. soc. **39**. p. 168–173 (1881).
8) J. Pauer, Wiedem. Ann. **61**. p. 363–379 (1897).

—1165 (½), B 1165 (1). (Siehe Tafel III.) — Coblentz[1]) findet bei noch längeren Wellen: 3.00 μ, 3.25, 3.75, 4.25, 4.60, 5.15, 5.5, 6.1, 6.65, 7.6, 7.83, 8.75, 9.4, 9.68, 10.0, 10.7, 11.3, von 12.4 an wachsende continuirliche Absorption.

Grebe[2]) untersucht die Spectra zahlreicher Körper, welche durch Combination mit Anilin entstehen, bei Lösung in Schwefelsäure:

Anilin + Resorcin, absorbirt von 510—434 mit zwei Maximis bei 488 und 450.

Anilin + Phloroglucin, absorbirt von 527—434 mit zwei Maximis bei 490 und 465.

Anilin + Sulfanilsäure = Säuregelb, zeigt verdünnt ein Band, Maximum etwa 490.

Anilin + Amidoazobenzoldisulfosäure, giebt verdünnt ein Band E—F ½ G.

Anilin + Amidoazoorthotoluol, giebt verdünnt ein Band D—F.

Anilin + Amidoazotoluolsulfosäure, Na-Salz, giebt verdünnt ein Band D ½ E—F ⅓ G.

Anilin + Phenylendiamin = Chrysoïdin, giebt verdünnt ein Band D ½ E—F ½ G mit zwei Maximis bei b und F.

Anilin + α-Naphtol, absorbirt das äusserste Roth und giebt einen Streif bei 585. Beim Verdünnen rückt das Band nach längeren Wellen, und es entsteht ein Schatten von D ⅓ E bis F.

Anilin + β-Naphtol = Sudan I, giebt zwei Bänder: 563 und 517. Beim Verdünnen ist nur ein Schatten D ½ E bis F vorhanden.

Anilin + α-Naphtoläthyläther giebt das Spectrum von Anilin + α-Naphtol.

Anilin + 1·8 Dioxynaphtalin giebt ein Band bei D.

Anilin + 2·7 Dioxynaphtalin giebt zwei Bänder 545 und 498; beim Verdünnen Band D bis F ½ G.

Anilin + α-Naphtolmonosulfosäure 1·4 giebt Bänder 547 und 500.

Anilin + α-Naphtolmonosulfosäure 1·5, Na-Salz, giebt dasselbe Spectrum schwächer.

Anilin + β-Naphtolmonosulfosäure 2·5, Na-Salz, giebt Bänder 525 und 493.

Anilin + β-Naphtolmonosulfosäure 2·6, Na-Salz, giebt Bänder 5265 und 495.

Anilin + β-Naphtolmonosulfosäure 2·7, Na-Salz, giebt zwei Bänder, 534 und vor E.

Anilin + β-Naphtolmonosulfosäure 2·8, Na-Salz, giebt Bänder 522 und 495.

Anilin + α-Naphtoldisulfosäure, Na-Salz, giebt 557 und 500.

Anilin + β-Naphtoldisulfosäure 2·3·6, Na-Salz, giebt 528 und 496.

Anilin + β-Naphtoldisulfosäure 2·6·8, Na-Salz, giebt 503 und 487.

Anilin + α-Naphtylamin giebt zwei Bänder 560 und D ½ E.

Anilin + β-Naphtylamin giebt ein Band D ⅓ E.

Anilin + α-Naphtylaminmonosulfosäure 1·4, Na-Salz, giebt ein breites Band

1) W. W. Coblentz, Astrophys. J. 20. p. 206—223 (1904).

2) C. Grebe, Zs. f. physik. Chem. 10. p. 673—698 (1892).

von 186 bis 450. Beim Verdünnen Absorption von D—F mit schwachen Maximis auf 545 und 495.

Anilin + α-Naphtylaminmonosulfosäure 1·5, Na-Salz, giebt ein Band 495—480.

Anilin + α-Naphtylaminmonosulfosäure 1·8, Na-Salz, Absorption 545—450. Beim Verdünnen schwache Maxima bei 575 und 495.

Anilin + β-Naphtylaminsulfosäure 2·5, Na-Salz, Bänder 543 und 498.

Anilin + β-Naphtylaminsulfosäure 2·6, Na-Salz, Bänder 545 und 495.

Anilin + β-Naphtylaminsulfosäure 2·7, Na-Salz, wie voriges.

Anilin + β-Naphtylaminsulfosäure 2·3·6, Na-Salz, Bänder 539 und 495.

Anilinblau. Haerlin[1]) zeichnet ein Absorptionsband zwischen A und F, Maximum auf D, Vogel[2]) zwischen 627 und etwa 570. Auch Melde[3]) giebt eine Zeichnung. Nach Pulfrich[4]) liegt das Maximum in Alcohol, bei 599, in Wasser bei 592, nach Acworth[5]) in Gelatine bei 589, nach Messerschmidt[6]) bei 560. Formánek[7]) giebt in Aethylalcohol 5972 im Amylalcohol 5999; bei Zusatz von Kalilauge zu Alcohol färbt sich die Lösung orangeroth, es ist ein Streif 500 resp. 503 sichtbar. Buss[8]) findet in Alcohol ein Band 620—565 und Absorption von 335 an, in Natronlauge 518—470, in Schwefelsäure 570—403. — Uebrigens kommen unter diesem Namen sehr verschiedene Präparate in den Handel.

Anilinroth absorbirt nach Acworth[5]) zwischen D und F, Maximum bei D ½ E; nach Eder[9]) liegt das Maximum bei 560.

Anilin-safrosin absorbirt nach Acworth[5]) in zwei Streifen, die etwa bei D ¾ E und E ½ F liegen.

Anisöl zeigt nach Hartley und Huntington[10]) in dicker Schicht Absorption von etwa 320 μμ an. Bei Verdünnung wird ein allmählich schmaler werdendes Band sichtbar, dessen Maximum auf etwa 257 liegt. Die Endabsorption beginnt dann erst bei 210.

Anisol giebt nach Coblentz[11]) im Ultraroth Absorptionsstreifen bei: 1.7 μ, 2.4, 2.79, 3.55, 3.9, 4.25, 4.45, 4.8, 5.15, 5.5, 5.77, 6.2, 6.6, 6.85, 7.25, 7.45, 7.75, 8.05, 9.0, 9.35, 9.55, 9.65, 10.1, 10.5, 11.25, 11.9, 12.15, 12.7, 13.25.

Anthracen zeigt im Ultraviolett nach Hartley[12]) Bänder bei etwa 3800,

1) J. Haerlin, Pogg. Ann. **118**. p. 70—78 (1863).
2) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse . . . Berlin 1889.
3) F. Melde, Pogg. Ann. **126**. p. 264—285 (1865).
4) C. Pulfrich, Wiedem. Ann. **14**. p. 177—218 (1881).
5) J. J. Acworth, Wiedem. Ann. **42**. p. 371—406 (1891).
6) J. B. Messerschmidt, Wiedem. Ann. **25**. p. 655—675 (1885).
7) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis . . . Berlin 1900, siehe p. 78, auch 92.
8) O. Buss, Inaug.-Diss. Bern 1896.
9) J. M. Eder, Wien. Ber. **92**, II. p. 1346—1372 (1885).
10) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans. **170**, I. p. 257—274 (1879).
11) W. W. Coblentz, Astrophys. J. **20**. p. 206—223 (1904).
12) W. N. Hartley, J. chem. soc. **39**. p. 153—168 (1881).

3600, 3130, 3280. Glatzel[1]) findet die Absorption von der Grössenordnung metallischer Absorption.

Anthrachinon absorbirt nach Agafanoff[2]) Roth und Gelb und von 468 an. Auch die Derivate geben nach Krüss[3]) keine Bänder.

Anthrachinonblau SR giebt nach Formánek[4]) in Wasser Absorption bis D, in Aethylalcohol Bänder bei 7105, 6490, 5690, in Amylalcohol bei 7200, 6563, 6002, in Anilin bei 6711, 6117.

Anthrachryson zeigt nach Noah[5]) und nach Liebermann und v. Kostanecki[6]) einen Absorptionstreif, der bei D 1/2 E ziemlich scharf beginnt, bis zu G 1/2 F verläuft. Nach Krüss[3]) sind in Schwefelsäure 2 Bänder bei 5083 und 4717 vorhanden.

Anthraflavinsäure. Nach Krüss[3]) giebt die Lösung in Schwefelsäure Bänder bei 4950 und 4626.

Anthraflavinsäure-diäthyläther giebt nach Krüss[7]) Bänder bei 5045, 4775, 4398.

Anthraflavinsäure-dimethyläther giebt nach Krüss[7]) Bänder bei 5015, 4726, 4369.

Anthragallol zeigt nach Krüss[3]) Bänder bei 5253 und 4924.

Anthragallol-diäthyläther giebt nach Krüss[7]) in Schwefelsäure stärkere Absorption bei 515.

Anthragallol-monoäthyläther verhält sich ebenso.

Anthrapurpurin. Liebermann und v. Kostanecki[6]) geben eine Zeichnung, nach welcher die Absorption von B bis vor F reicht, Maxima bei B 1/2 E und gleich hinter b liegen.

Anthrapurpurin-diäthyläther hat nach Krüss[7]) ein Band bei 5081.

Anthrarufin. Krüss[7]) giebt für die Lösung in Schwefelsäure 5730, 5274, 4944, 4654; der erste Streif ist der stärkste. Zeichnungen geben v. Kostanecki und Niementowski[8]), sowie Liebermann und v. Kostanecki[6]).

Antipyrin ist nach Agafanoff[9]) dichroitisch zwischen 441 und 360 $\mu\mu$.

Apomorphin-hydrochlorid, absorbirt nach Hartley[10]) concentrirt von 340 an; bei Verdünnung erscheint ein Band 2976 2568.

Arbutin, giebt ein Absorptionsband im Ultraviolett; Zeichnung ohne Wellen-

1) Br. Glatzel, Physic. Zs. 2. p. 173--178 (1902).
2) V. Agafanoff, Arch. sc. phys. et nat. (4) 2. p. 349--364 (1896).
3) G. Krüss, Zs. f. physik. Chem. 2. p. 312--337 (1888).
4) J. Formánek, Zs. f. Farben- und Textil-Chemie. 2. Heft 6, 7, 8 (1903).
5) E. Noah, Ber. chem. Ges. 19. p. 751--755 (1886).
6) C. Liebermann und St. v. Kostanecki, Liebigs Ann. 240. p. 245—304 (1887).
7) G. Krüss, Zs. f. physik. Chem. 18. p. 559—562 (1895).
8) St. v. Kostanecki und St. Niementowski, Ber. chem. Ges. 18. p. 2138—2141 (1885).
9) V. Agafanoff, Arch. sc. phys. et nat. (4) 2. p. 349—364 (1896).
10) W. N. Hartley, Phil. Trans. 171. p. 471—521 (1885).

längen bei Stokes[1]). Nach Vogel[2]) ist die Lösung in Schwefelsäure grüngelb ohne Bänder; dagegen in Schwefelsäure und Molybdänsäure violett mit einem Band E bis F $\frac{1}{3}$ G.

Argon absorbiert nach Meyer[3]) im Ultraviolett bis zu 186 hin nicht bemerklich.

Asparagin ist sehr durchlässig für Ultraviolett. Nach Magini[4]) lässt 1 cm einer Lösung $\frac{1}{3}$ normal bis 2382 durch.

Asphalt absorbirt nach Müller[5]) von Grün an. Nach Nichols und Blaker[6]) liegt ein Maximum der Absorption im Grün. Dann findet Nichols[7]) für Asphaltlack ein Durchlässigkeitsmaximum bei 2.2 μ.

Aspidospermin, mit Ueberchlorsäure gekocht, giebt ein characteristisches Absorptionsspectrum, das Fraude[8]) abbildet. Danach liegt ein Band zwischen D und F, Maximum bei E $\frac{1}{2}$ b.

Atropin absorbirt nach Hartley[9]) continuirlich von 270 an.

Augenmedien. Es kommen hier in Betracht die Cornea, die Linse, der Humor aqueus und der Humor vitreus. Die älteste Untersuchung, die ich kenne, ist von Brücke[10]). Nach ihm absorbirt die Linse „die Guajacharz bläuenden" Strahlen bedeutend, d. h. das Ultraviolett, Cornea und Glaskörper wenig. Mit der Thermosäule findet er, dass Wärmestrahlen durch das Auge nicht hindurchgehen. Aehnlich unbestimmt sind alle älteren Angaben, so dass ich sie übergehe; diese Litteratur findet man bei Aschkinass[11]) angeführt. Moderne Untersuchungen für das Ultraviolett führt erst Soret[12]) durch. Danach absorbiren Humor aqueus und vitreus in 1 cm dicker Schicht von etwa 295 an, in 2 bis 3 mm dicker Schicht erkennt man ein Absorptionsband etwa zwischen 260 und 230. Sehr viel undurchsichtiger sind Cornea und Linse: erstere absorbirt von 295, letztere gar von 383 an. Recht unzuverlässige Angaben scheint de Chardonnet[13]) zu machen: in der ersten Notiz sagt er, Humor aqueus absorbire in Schicht von 15—20 mm gar nichts; in der zweiten, die Linse lasse bis 375 durch, die Cornea bis 303, der Humor vitreus bis 307. In der dritten Notiz endlich heisst es, die Linse absorbire schon zwischen

1) G. G. Stokes, Phil. Trans. **152**, II. p. 599—619 (1862).
2) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse . . . Berlin 1889.
3) E. Meyer, Verhandl. Physik. Ges. 1904. p. 362—364.
4) R. Magini, Physik. Zs. **5** p. 69—71 (1904).
5) J. Müller, Pogg. Ann. **79**. p. 344—350 (1850).
6) E. L. Nichols and E. Blaker, Physic. Rev. **13**. p. 378—380 (1901).
7) E. L. Nichols, Physic. Rev. **14**. p. 204—213 (1902).
8) G. Fraude, Ber. chem. Ges. **12**. p. 1558—1560 (1879).
9) W. N. Hartley, Phil. Trans. **171**. p. 471—5212 (1885).
10) E. Brücke, Pogg. Ann. **65**. p. 593—607 (1845).
11) E. Aschkinass, Wiedem. Ann. **55**. p. 401—431 (1895).
12) J. L. Soret, C. R. **88**. p. 1012—1015 (1879); C. R. **97**. p. 314—316, 572—575 (1883); Arch. sc. phys. et nat. (3) **10**. p. 429—494 (1883).
13) E. de Chardonnet, C. R. **93**. p. 406—408 (1881); C. R. **96**. p. 441—444, 509—511 (1883).

393 und 373 stark. Für das Ultraroth liegen nur Beobachtungen von Aschkinass[1]) vor; alle Theile zeigen nur die Absorption von Wasser. Bei der Dicke des Auges sollte daher Licht bis zur Wellenlänge 1.4 μ auf die Retina gelangen. Da man nach Helmholtz nur Strahlen bis 0.81 wahrnimmt, muss die Retina unempfindlich für die längeren Wellen sein.

uramin. Nach Graebe[2]) lässt eine gesättigte Lösung einen Streif im Roth und einen im Gelb durch. Nach Buss[3]) ist Auramin = Imidotetramethyldiamidodiphenylmethanchlorhydrat; es absorbirt in Alcohol von 453—404 und 375—358. Damit stimmt die Angabe von Formánek[4]), es sei einseitige Absorption des Blau vorhanden. — Fricke[5]) giebt als Absorptionsbanden 467—361 und 275—257.

urantia, das Ammoniumsalz des Hexanitrodiphenylamin, giebt nach Buss[3]) in Wasser ein Band 450—370, Maximum bei 425.

urin. Hartley[6]) findet, dass in dicker Schicht von Orange an alles absorbirt wird. Bei 3 mm einer Lösung von 1 mg-Molecel in 2500 cm³ Alcohol wird ein Band 485—470 sichtbar, bei noch grösserer Verdünnung wird Alles durchgelassen. Siehe Fig. 74. Nach Schütze[7]) beginnt bei E wachsende Absorption. Nach Vogel[8]) zeigt eine alkalische Lösung ein Band, dessen Lage nach Bremer[9]) bei 20° C. 5342 ist, bei 80° 5384.

urinmonocarbonsäure absorbirt nach Caro[10]) von D bis b und bei F.

ustralin absorbirt nach Hartley und Huntington[11]) continuirlich von etwa 300 $\mu\mu$ an.

zobenzol zeigt nach Hartley[12]) Bänder, die in dünner Schicht bei 497—405 und 341—286 liegen. Siehe Fig. 75. Pauer[13]) findet Absorption von 357—270 und von 250 an.

zobenzol-diamidotoluol absorbirt nach Landauer[14]) schwach von b, stark von G an. In Salzsäure ist ein Band E—F ¹/₃ G vorhanden.

zoblau hat nach Acworth[15]) in Gelatine ein Band 638—518, Maximum 576. Nach Formánek[16]) liegt in wässriger Lösung der Streif bei 5602, in

1) E. Aschkinass, Wiedem. Ann. **55**. p. 401—431 (1895).
2) C. Graebe, Ber. chem. Ges. **20**. p. 3260—3268 (1887).
3) O. Buss, Inaug.-Diss. Bern 1896.
4) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis . . . Berlin 1900. p. 180.
5) W. Fricke, Inaug.-Dissert. Jena 1904.
6) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **51**. p. 152—202 (1887).
7) M. Schütze, Zs. f. physik. Chem. **9**. p. 109—136 (1892).
8) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse . . . Berlin 1889.
9) H. Bremer, Dissertation. Erlangen 1890.
10) N. Caro, Ber. chem. Ges. **25**. p. 939—949 (1892).
11) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Proc. Roy. Soc. **31**. p. 1—26 (1880).
12) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **51**. p. 152—202 (1887).
13) J. Pauer, Wiedem. Ann. **61**. p. 363—379 (1897).
14) J. Landauer, Ber. chem. Ges. **14**. p. 391—394 (1881).
15) J. J. Acworth, Wiedem. Ann. **42**. p. 371—406 (1891).
16) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis . . . Berlin 1900.

concentrirterer erscheint noch ein zweiter bei 631.3. In Aethylalcohol sind sehr schwache Streifen bei 582 und 513 sichtbar.

Azoniumfarbstoffe. Kehrmann[1]) beschreibt die Spectra von 13 Farbstoffen, welche durch Einführung der Gruppe NH_2 in das Chlorid von Phenylnaphtophenazonium in verschiedenen Stellungen entstehen. Man sehe das Original.

(β)-o-Azophenylbenzimidazol zeigt nach Miklaszewski und Niementowski[2]) in concentrirter Schwefelsäure zwei Bänder, eins kurz vor D, das zweite zwischen b und E, bis F verlaufend.

o-Azotoluol-Diamidobenzol absorbirt nach Landauer[3]) schwach von b, stark von F $^1/_2$ G an. In Salzsäure beginnt Absorption bei E, stark bei F.

o-Azotoluol-Diamidotoluol. Absorption schwach von b, stark von F $^2/_3$ G an. In Salzsäure beginnt Absorption bei E, stark bei F $^2/_3$ G.

p-Azotoluol-Diamidobenzol. Absorption schwach von E, stark von G an. In Salzsäure schwach von D $^1/_2$ E, stark von E an.

p-Azotoluol-Diamidotoluol. Absorption schwach von b, stark von G an. In Salzsäure schwach von b $^1/_2$ F, stark von F $^3/_4$ G an.

Azulin absorbirt nach Piesse[4]) zwischen A und B.

B.

Barwood siehe Cambaholz.

Baumwollgelb, zeigt nach Valenta[5]) Absorptionsstreifen bei 407 $\mu\mu$ und bei 350—343.

Baumwollsamenöl absorbirt nach Müller[6]) nur am blauen Ende.

Bayrisch Blau, ein Farbstoff aus Triphenylmethan, zeigt nach Schütze[7]) einen Absorptionsstreif von C $^1/_3$ D bis D $^1/_3$ E, Maximum bei C $^1/_3$ D; nach Vogel[8]) beginnt der Streif bei etwa 628, geht bis D $^1/_4$ E, hat sein Maximum bei etwa 613.

Belladonin zeigt nach Hock[9]) in concentrirter Schwefelsäure einen Streifen auf F. Ebenso nach Vogel[8]).

Bengalaroth oder Rose bengale. Unter diesem Namen werden verschiedene Fluoresceïnderivate in den Handel gebracht, deren Spectra ähnlich sind Formánek[10]) giebt für Rose bengale 3 B — Tetrajodtetrachlorfluoresceïn-

1) F. Kehrmann, Arch. sc. phys. et nat. (4) **10** p. 97—111 (1900).
2) B. Miklaszewski und St. v. Niementowski, Ber. chem. Ges. **34**, 2. p. 2953—2974 (1901).
3) J. Landauer, Ber. chem. Ges. **14**. p. 391—394 (1881).
4) S. Piesse, Chem. News. **8**. p. 273 (1863).
5) E. Valenta, Photogr. Correspond. 1903. p. 483; Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie 1904, III Abschn. p. 163—165.
6) J. Müller, Dingler Polytechn. J. **198**, p. 529—531 (1870).
7) M. Schütze, Zs. f. physik. Chem. **9**. p. 109—136 (1892).
8) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse . . . Berlin 1889.
9) C. Hock, C. R. **93**. p. 849—851 (1881).
10) J. Formánek, Zs. f. Farben- und Textil-Chemie. **2**. Heft 19 (1903).

natrium, in Wasser 5175 und 5077, in Alcohol 5579 und 5159; für Rose bengale G = Tetrajoddichlorfluoresceïnnatrium, in Wasser 5381 und 4995, in Alcohol 5187 und 5080. Zusatz von Säure oder Alkali ändert das Spectrum nicht. Doch beschreibt Formánek[1]) auch andere Sorten, bei welchen mit Salpetersäure drei Bänder erscheinen. Acworth[2]) sieht in Gelatine zwei Bänder bei 554 und 516. Auch Vogel[9]) giebt eine Zeichnung.

Benzaldehyd zeigt nach Spring[3]) Bänder bei 6069 und 5110.

Benzantialdoxim absorbirt nach Hartley und Dobbie[4]) in dicker Schicht von 3009 an. In dünnerer Schicht wird ein Band 2748—2314 sichtbar, das sich bei weiterer Verdünnung auf 2573—2430 zusammenzieht.

α-Benzbioxyanthrachinon zeigt nach Liebermann und Kostanecki[5]) ein schwaches breites Band von D ½ E bis F ⅔ G.

Benzidin. Von Grebe[6]) werden Farbstoffe in schwefelsaurer Lösung untersucht, welche durch Combination mit andern Körpern entstehen:

B + 2 salicylsaures Na = Chrysamin, giebt ein Doppelband D bis F.

B + {sulfanilsaures Na, naphthionsaures Na} = Congo GR, absorbirt Roth bis D ½ E.

B + 2 naphthionsaures Na = Congo, absorbirt bis D,

B + {naphthionsaures Na, α-Naphtolsulfosaures Na} = Congo-Corinth, absorbirt bis etwas hinter D.

B + {β-Naphtylamindisulfosaures Na, β-Naphtylaminsulfosaures Na} = Brillant-Congo G, verhält sich ebenso.

Benzoësäure absorbirt nach Hartley und Huntington[7]) in dicker Schicht von etwa 290 an. Bei dünnerer wird ein Band zwischen etwa 280 und 270 sichtbar, Absorption von 255 an. Bei sehr dünner Schicht wird erst von 245 an absorbirt.

Benzoflavin zeigt nach Formánek[8]) in Alcohol ein Band bei 4681.

Benzol hat als einfachster Ring mit mehrfacher Bindung zu sehr zahlreichen Untersuchungen Veranlassung gegeben. Für den sichtbaren Theil liegen zwei Zeichnungen von Russell und Lapraik vor. Aus der ersten[9]) lese ich ab: 707—698, 609—605, 528—513, aus der zweiten[10]): 715—630,

1) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis . . . Berlin 1900.
2) J. J. Acworth, Wiedem. Ann. **42.** p. 371—406 (1891).
3) W. Spring, Bull. acc. Belg. (3) **33.** p. 165—195 (1896).
4) W. N. Hartley and J. J. Dobbie, Trans. chem. soc. **77.** p. 509—512 (1900).
5) C. Liebermann und St. v. Kostanecki, Ber. chem. Ges. **19.** p. 2327—2332 (1886).
6) C. Grebe, Zs. f. physik. Chem. **10.** p. 673—698 (1892).
7) W. N. Hartley und A. K. Huntington, Phil. Trans. **170,** I. p. 257—274 (1879).
8) J. Formánek, Zs. f. Farben- und Textil-Chemie. **2.** Heft 7, 8, 9 (1903).
9) W. J. Russel and W. Lapraik, Nat. **22.** p. 368—370 (1880).
10) W. J. Russell and W. Lapraik, J. chem. soc. **39.** p. 168—173 (1881).

davon stärker 711—703, 616—606, 536—528. Dagegen sieht Spring[1]) Bänder bei 6065 und 5630.

Sehr viel reichhaltiger sind die Angaben für Ultraroth. Abney und Festing[2]) finden: L 710 (1/2), L 862 (1/2), L 867 (1/2), B 867—872 (1/1), B 872—888 (1, 1—0); B 915—930 (0—1/4—0), B 963—? (0—1/2), B 1002 (1), B 1020 (1), B 1040 (1), B 1066 (1), B 1096—1105 (1, 1—0); B 1137—1149 (1, 1—0). [Die Bedeutung der Zeichen siehe bei Acetessigäther]. Siehe Tafel III. Dieselben Autoren messen auch noch mit der Thermosäule.[3]) Erheblich weiter ins Ultraroth geht Angström.[4]). Er findet im Benzoldampf Banden bei 1.98—4.12, Maximum 3.01 μ, 5.02—11.67 mit Maximis bei 6.02—6.52, 8.81, 11.18. Im flüssigen Benzol erscheinen dieselben Banden, nur vielleicht ein wenig nach kürzeren Wellen verschoben. Nach Julius[5]) beginnt die Absorption bei etwa 0.9 μ, erreicht Maxima bei 3.2, 4.3, 6.0, 8.0, 9.0, 9.8, 11.1. Die Wellenlängen grösser als 5 μ sind indessen sehr unsicher. Puccianti[6]) findet Maxima mit der in Klammern beigefügten Stärke der Absorption in Procenten: 0.86 (2%), 0.99 (2%), 1.13 (5%), 1.3 (1%), 1.45 (9%), 1.71 (68%), 1.95 (18%), 2.05 (22%), 2.17 (92%), 2.5 (100%), 2.75 (70%). Endlich giebt Coblentz[7]) folgende Zahlen: 1.05, 1.1, 1.75, 2.15, 2.3, 3.25, 4.3—4.5, 4.8, 5.0, 5.5, 6.1—6.3, 6.75, 7.2, 7.7—7.8, 8.65, 9.8, 10.2, 11.8, 12.2, 12.45, 12.9. Man sieht, dass die Uebereinstimmung all dieser Zahlen recht gering ist. — Rubens[8]) findet zwischen 0.7 μ und 2.5 μ allmählich wachsende Absorption, nach Rubens und Aschkinass[9]) ist Benzol für die Reststrahlen des Fluorit (24 μ) ziemlich durchlässig.

Dass im Ultraviolett Absorption vorhanden ist, hat zuerst wohl Miller[10]) bemerkt, dann Soret.[11]) Die erste genauere Untersuchung verdanken wir Hartley und Huntington.[12]) Dann hat sich Hartley[13]) wiederholt mit Benzol beschäftigt. Siehe Fig. 27. Ich führe nur die letzte Messung von Hartley und Dobbie[14]) an, die sich auf eine Lösung von Benzol in Alcohol bezieht: bei sehr dicker Schicht sieht man ein Band 2709—2683, gleich dahinter beginnt volle Absorption. Macht man die Schicht

1) W. Spring, Bull. acc. Belg. (3) **33**. p. 165—195 (1896).
2) W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Trans. **172**, III. p. 887—918 (1881).
3) W. de W. Abney and E. R. Festing, Proc. Roy. Soc. **38**. p. 77—83 (1885).
4) K. Angström, Öfvers. K. Vetensk. Akad. Förk. 1890. Nr. 7. p. 331—352.
5) W. H. Julius, Verh. k. Akad. v. Wet. Amsterdam. **1**. 1. (1892).
6) L. Puccianti, Nuovo Cim. (4) **11**. p. 241—278 (1900).
7) W. W. Coblentz, Astrophys. J. **20**. p. 207—223 (1904).
8) H. Rubens, Wiedem. Ann. **45**. p. 238—261 (1892).
9) H. Rubens und E. Aschkinass, Wiedem. Ann. **64**. p. 602—605 (1898).
10) W. A. Miller, Phil. Trans. **152**, 1. p. 861—887 (1863).
11) J. L. Soret, Arch. sc. phys. et nat. (2) **61**. p. 322—359 (1878).
12) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans. **170**, 1. p. 257—274 (1879).
13) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **39**. p. 153—168 (1881); ibid. **47**. p. 685—757 (1885).
14) W. N. Hartley and J. J. Dobbie, Trans. chem. soc. **73**. p. 695—697 (1898).

dünner, so treten schliesslich sieben Bänder auf: 2709—2681, 2618—2599, 2551—2511, 2497—2485, 2437—2429, 2379—2376, 2344—2330. Das erste und letzte dieser Bänder ist freilich schon verschwunden, wenn die fünf anderen in der angegebenen Lage erscheinen. Pauer[1]) untersucht die Absorption des Benzoldampfes im Ultraviolett, die des flüssigen Benzols und der Lösung in Alcohol. Für die beiden letzteren findet er Banden bei: 263—260, 257—254, 251—248,5, 245—242, 239—236, resp. 262—259, 256—253,5, 250,5—248, 244—242, 238—236. Das Spectrum des Dampfes wird als aus einer grossen Anzahl von Linien bestehend beschrieben, die in vier gleichartig gebauten Gruppen angeordnet sein sollen. Eine mit grösserer Dispersion (Rowlandgitter) ausgeführte Untersuchung von Friedrichs[2]) zeigt, dass das nicht richtig ist, sondern dass es sich um ein Bandenspectrum handelt. Es lassen sich acht Bandengruppen unterscheiden, deren jede aus einer grossen Anzahl von Banden besteht. Jede Bande und jede Bandengruppe nimmt nach längeren Wellen an Intensität ab. Die ersten Kanten dieser Gruppen liegen bei 2670, 2633, 2588, 2526, 2458, 2404, 2356, 2305. Es kann nicht zweifelhaft sein, dass die erste und dritte bis achte Gruppe den Bändern von Hartley entsprechen, wenn sie auch im Dampf erheblich nach kürzeren Wellen gerückt sind. — Zu erwähnen wäre endlich noch, dass Martens[3]) aus der Dispersionscurve berechnet es müsse ein oder zwei Absorptionsstreifen bei etwa 174 $\mu\mu$ liegen.

Benzol-azo-β-naphtoldisulfosäure absorbirt nach Hartley[4]) in dicker Schicht von etwa 600 $\mu\mu$ an. Bei Verdünnung sieht man ein Band zwischen 550 und 367, welches sich bis 530—438 zusammenzieht. Die continuirliche Endabsorption beginnt dann bei etwa 274 $\mu\mu$. Siehe Fig. 79.

Benzolhexachlorid; nach Hartley[5]) ist 1% Lösung durchlässig bis 232 $\mu\mu$, giebt kein Band.

Benz-synaldoxim giebt nach Hartley und Dobbie[6]) dasselbe Spectrum wie Benz-antialdoxim.

Benzyläthyläther besitzt nach Abney und Festing[7]) Linien und Bänder mit der in Klammern beigefügten Intensität, welche von 0 bis 1 wächst: 710 (½), B 866—873 (0—¹/₁), B' 873—885 (1), 885—887 (¹/₁—0), 907—918 (0—³/₁), 949—985 (0—½—0), L 1010 (1), 1132 (1), 1011—? (0—1). Siehe Tafel III.

Benzylchlorid hat nach Spring[8]) ein Band bei 6069, ein Doppelband bei 5625. Für das Ultraroth geben Abney und Festing[7]): L 711 (½),

1) J. Pauer, Wiedem. Ann. **61**. p. 363—379 (1897).
2) W. Friedrichs, Inaug.-Dissert. Bonn. 1905.
3) F. F. Martens, Drudes Ann. **6**. p. 603—640 (1901).
4) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **51**. p. 153—202 (1887).
5) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **39**. p. 153—168 (1881).
6) W. N. Hartley and J. J. Dobbie, Trans. chem. soc. **77**. p. 509—512 (1900).
7) W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Trans. **172**, III. p. 887—918 (1881).
8) W. Spring, Bull. acc. Belg. (3) **33**. p. 165—195 (1896).

L 867 (1/2), B 867—873 (1/2), B 873—885 (1—0), B 961—? (0—1/2), B 899—907 (0—3/4—0), B 907—913 (1/4), B 913—918 (1/2), B 918—922 (1/4), B 922—930 (1/2), B 1020 (1), B 1040 (1), B 1066 (1), B 1097—1105 (1), B 1138—1149 (1). Siehe Tafel III.

Benzyl-Methylviolett 6B giebt nach Vogel[1]) in Alcohol ein Band etwa bei 600, welches sich bis etwa E erstreckt. In Wasser entsteht bei Zusatz von etwas Salzsäure ein zweites Band C 627, welches mit mehr Säure allein vorhanden ist.

Benzylviolett zeigt nach Schütze[2]) Absorption zwischen C 1/2 D und E 1/2 b mit Maximum auf D. Formánek[3]) giebt zwei Streifen: in Wasser bei 5933 und 5413, in Aethylalcohol bei 5933 und 5473, in Amylalcohol bei 5946 und 5493.

Berberidinsäure absorbirt nach Dobbie und Lander[4]) in dicker Schicht von 1600 an. Bei Verdünnung erscheint ein Band 1248—3353, welches sich allmählich auf 3987—3467 zusammenzieht. Siehe Fig. 69.

Berberinnitrat zeigt nach denselben Bänder 1625—4060 und 3684—3034. Ersteres verschwindet bei Verdünnung, bevor letzteres erscheint, welches sich dann auf 3612—3176 zusammenzieht. Siehe Fig. 67.

Berliner Blau in Oxalsäure zeigt nach Härlin[5]) abnehmende Absorption von A bis E.

Beta vulgaris, die rothe Rübe, enthält einen Farbstoff, der zur Weinfälschung benutzt wird. Nach v. Lepel[6]) giebt er Bänder D 1/2 E—E und b 1/2 F—F. Vogel[7]) giebt eine Zeichnung, auch für die Aenderungen, welche das Spectrum durch Kupfersulfat und Alkali erleidet. Formánek[8]) findet in Wasser drei Bänder: 5415, 483, 1545, in Alcohol 5165, 4813, 153. Er beobachtet aber Veränderungen im Spectrum und meint, zu dem frischen Farbstoff gehöre nur das erste Band im Gelb, 545, die andern zu einem Zersetzungsproduct. Andere Angaben machen Uffelmann[9]) und Müller[10]).

Bichloranthracen, absorbirt nach Hagenbach[11]) nur das violette Ende des Spectrums.

Bidioxymethylenindigo, absorbirt nach Liebermann und Haber[12]) in Schwefelsäure stärker von D bis 550, schwächer von 550 bis E.

1) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse ... Berlin 1889. p. 360.
2) M. Schütze, Zs. f. physik. Chem. **9**. p. 109—136 (1892).
3) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis ... Berlin 1900.
4) J. J. Dobbie and A. Lauder, Trans. chem. soc. **83**. p. 605—625 (1903).
5) J. Haerlin, Pogg. Ann. **118**. p. 70—78 (1863).
6) F. v. Lepel, Ber. chem. Ges. **11**. p. 1552—1556 (1878); ibid. **13**. p. 766—768 (1880).
7) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse ... Berlin 1889. p. 441.
8) J. Formánek, J. f. pract. Chemie. **62**. p. 310—314 (1900).
9) J. Uffelmann, Arch. f. Hygiene. **1**. p. 442—499, **2**. p. 196—222 (1883, 1884).
10) N. J. C. Müller, Pringsheim. Jahrb. f. wiss. Bot. **20**. p. 78—105 (1888).
11) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 65—89, 232—257, 375—405, 508—538 (1872).
12) C. Liebermann und F. Haber, Ber. chem. Ges. **23**. p. 1566—1567 (1890).

Biebricher Scharlach oder Roth zeigt nach Girard und Pabst[1]) von E ½ F an wachsende Absorption. Nach Buss[2]) findet man in Wasser Absorption von 515 bis 485 und 370—335, in Alcohol: 530—490, 365—338. In Schwefelsäure entsteht grüne Farbe und die Bänder: 715—640, 600—570, 458—415. — Nach Hartley[3]) liegt ein Absorptionsstreif in Alcohol bei 540—407. Siehe Fig. 81.

Birkenrindenöl absorbirt nach Hartley und Huntington[4]) von etwa 320 $\mu\mu$ an.

Bismarckbraun = Triamidoazobenzol, auch Vesuvin genannt, giebt nach Hartley[5]) in Alcohol ein Band 540—361, in dünnerer Schicht 467—407. Siehe Fig. 76. Buss[6]) giebt an: in Wasser Absorption von E an, mit Aufhellung zwischen 340 und 310. In Alcohol Band 520—420, Endabsorption von 310 an. In Salzsäure: 550—475 und von 335 an.

Bisulfanthrachinon absorbirt nach Hagenbach[7]) das violette Ende.

Bittermandelöl hat nach Hartley und Huntington[4]) ein Absorptionsband etwa bei 250 $\mu\mu$.

Blauholz, das Holz von Haematoxylon campechianum, daher auch Campecheholz, englisch log-wood genannt, enthält nach Chevreuil den Farbstoff Hämatoxylin, dessen Oxydationsproduct Erdmann Hämateïn nennt. Der wässrige Extract zeigt nach Haerlin[8]) ein Band bei D ½ E und Absorption des Blau. Lepel[9]) giebt an, die Lösung zeige Absorption von F an, ohne Band; bei Zusatz von Ammoniak trete ein Band bei D 3/4 E und Absorption von b ½ F auf. Aehnlich sind die Angaben von Vogel[10]). Nach Reynolds[11]) beginnt das Band gleich hinter D, reicht bis D ½ E, die Endabsorption beginnt bei b 1/3 F. — Auch Sorby[12]) beschreibt das Spectrum. Formánek[13]) giebt das Band bei 567, Absorption von 527 an.

Bleu Coupier, absorbirt in Gelatine nach Acworth[14]) 692—543; nach Eder[15]) sind zwei Absorptionsstreifen vorhanden, ein starker bei 586, ein schwacher im Grün.

1) Ch. Girard et Pabst, C. R. **101**. p. 157—160 (1885).
2) O. Buss, Inaug.-Dissert. Bern 1896.
3) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **51**. p. 153—202 (1887).
4) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Proc. Roy. Soc. **31**. p. 1—26 (1880).
5) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **51**. p. 153—202 (1887).
6) O. Buss, Inaug.-Dissert. Bern 1896.
7) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 65—89, 232—257, 375—405, 508—538 (1872).
8) J. Haerlin, Pogg. Ann. **118**. p. 70—78 (1863).
9) F. v. Lepel, Ber. chem. Ges. **11**. p. 1146—1151 (1878).
10) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse ... Berlin 1889.
11) J. E. Reynolds, Chem. News **18**. p. 49—51 (1868).
12) H. C. Sorby, Proc. Roy. Soc. **15**. p. 433—455 (1867).
13) J. Formánek, Qualitative Spectralanalyse. Berlin bei Mückenberger 1900. Siehe p. 95.
14) J. J. Acworth, Wiedem. Ann. **32**. p. 371—406 (1891).
15) J. M. Eder, Wien. Ber. **94**, II. p. 75—94 (1886).

Blutlaugensalz, rothes, untersucht von Walter[1] und Boehlendorff[2]. Die Lösung absorbirt die kürzeren Wellenlängen, etwa von 480 an.

Bordeaux (aus Diazonaphtalin und Sulfo-β-Naphtol) zeigt von D ½ E langsam ansteigende Absorption mit einem schwachen Maximum bei E nach Girard und Pabst[3], bei 522 nach Formánek[4].

Brasilholz oder Rothholz, Fernambukholz, das Holz verschiedener Arten Caesalpina, namentlich crista und brasiliensis. Enthält ein ungefarbtes Glucosid, Brasilin, welches durch Oxydation den Farbstoff liefert. Nach Hagenbach[5] ist ein Streif 576—551—531 vorhanden, dann von 490 an wachsende Absorption. Nach Vogel[6] liegt der Streif D ¼ E bis E. Auch Haerlin[7], v. Lepel[8] und Sorby[9] beschreiben das Spectrum. Reynolds[10] sieht neben dem Streifen D ¼ E—D ¾ E noch einen schwächeren E ⅓ b—E ¾ b, Absorption von b an. Mit Ammoniak bleibe nur der erste Streif.

Brillantgrün hat nach Girard und Pabst[3] einen Streifen von C ⅔ D—C ¾ D, nach Katz[11] liegt das Maximum in Wasser, Alcohol und Chloroform bei 637, nach Formánek[4] bei 6255 in Wasser, bei 629 in Aethylalcohol.

Brom siehe § 211.

Bromalizarin zeigt in Schwefelsäure nach Krüss[12] 5150 und 4815.

Brombenzol siehe pag. 368.

Bromoform zeigt nach Julius[13] Absorptionsmaxima bei 3.2 μ, 4.5, 6.4, 10.1, 12.7, 14.0; nach Iklé[14] liegen solche mit der in Procenten angegebenen Stärke der Absorption bei 1.08 μ (7 %), 1.92 (22 %), 2.85 (80 %), 3.24—3.44 (92 %), 4.42 (98 %), 5.20 (58 %), 5.6 (78 %), 6.30 (50 %), 6.68 (44 %), 7.47 (93 %), 8.0 (92 %).

Bromoproteïnochrom hat nach Beitler[15] in Alcohol ein unscharfes Band 582—484, wovon 571—532 stärker ist. Mit Salzsäure wird das Band schärfer 571—541, in verdünnter Natronlauge liegt es bei 576—551.

Bromopurpurin zeigt nach Krüss[12] in Schwefelsäure Bänder bei 5247 und 4924.

1) B. Walter, Wiedem. Ann. 38. p. 107—118 (1889).
2) W. Boehlendorff, Dissert. Erlangen 1890.
3) Ch. Girard et Pabst, C. R. 101. p. 157—160 (1885).
4) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis ... Berlin 1900.
5) E. Hagenbach, Pogg. Ann. 146. p. 65—89, 232—257, 375—405, 508—538 (1872).
6) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse ... Berlin 1889.
7) J. Haerlin, Pogg. Ann. 118. p. 70—78 (1863).
8) F. v. Lepel, Ber. chem. Ges. 11. p. 1146—1151 (1878).
9) H. C. Sorby, Proc. Roy. Soc. 15. p. 433—455 (1867).
10) J. E. Reynolds, Chem. News. 18. p. 49—51 (1868).
11) G. J. Katz, Dissert. Erlangen 1898.
12) G. Krüss, Zs. f. physik. Chem. 2. p. 312—337 (1888).
13) W. H. Julius, Verh. k. Akad. v. Wet. Amsterdam. 1, 1 (1892).
14) M. Iklé, Dissert. Berlin 1903.
15) C. Beitler, Ber. chem. Ges. 31, 2. p. 1604—1610 (1898).

Bromwasserstoff siehe pag. 367.

Brucin ist zuerst von Stokes[1]) untersucht. Im sichtbaren Spectrum giebt es nach Vogel[2]) nichts. Nach Fraude[3]) zeigt es mit Ueberchlorsäure gekocht ein Band, das bei D beginnt, bei b ½ F das Maximum erreicht, bis F ½ G abfällt. Nach Hartley[4]) zeigt eine Lösung in Alcohol im Ultraviolett zwei Bänder: 317—286, 283—243.

Bryonin in Schwefelsäure ist nach Vogel[2]) gelb, zeigt einen schwachen Streif E bis b ⅓ F, dann Absorption von F ⅖ G an.

Bulbocapnin absorbirt nach Dobbie und Lauder[5]) in Alcohol in dicker Schicht von 340 an. Bei Verdünnung erscheint ein Band 284—257, das sich allmählich auf 275—261 zusammenzieht. Siehe Fig. 54.

Butan siehe pag. 369.

Butterfarbstoff ist Carotin oder Luteïn. Siehe nächsten Band.

Buttersäure zeigt nach Spring[6]) ein Band bei 6353; nach Hartley und Huntington[7]) lässt sie bis etwa 290 $\mu\mu$ durch.

Butylalcohol hat nach Julius[8]) im Ultraroth Absorptionsmaxima bei 3.4 μ, 6.8, 9.0.

C.

Caffeïn, zuerst von Stokes[1]) untersucht, lässt nach Hartley[4]) bis 295 $\mu\mu$ hindurch. Krukenberg und Wagner[9]) versetzen mit Chlorwasser und Salzsäure, dampfen ein, lösen Rückstand in Wasser. Die Lösung ist purpurfarbig, absorbirt bis B ½ C, hat ein Band auf F.

Cajeputdihydrat absorbirt nach Hartley und Huntington[10]) schwach von 274 an, stark von 232 $\mu\mu$.

Cambaholz oder Gabanholz, englisch Camwood oder Barwood, stammt von Baphia nitida aus Afrika; es wird daher auch afrikanisches Rothholz genannt. Nach Preisser[11]) ist der Farbstoff Santalin. Reynolds[12]) beschreibt das Spectrum: es liegen Bänder b bis b ⅔ F, gleich hinter F bis F ⅗ G, auf G. In Alcohol mit etwas Ammoniak sind 2 Bänder vorhanden: D bis D ½ E, b ¼ F bis F.

Camillenextract zeigt nach Müller[13]) ein Absorptionsspectrum, welches offenbar zu Chlorophyll gehört.

1) G. G. Stokes, Phil. Trans. **152**, II. p. 599—619 (1862).
2) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse ... Berlin 1889.
3) G. Fraude, Ber. chem. Ges. **12**. p. 1558—1560 (1879).
4) W. N. Hartley, Phil. Trans. **176**. p. 471—521 (1885).
5) J. J. Dobbie and A. Lauder, Trans. chem. soc. **83**. p. 605—625 (1903).
6) W. Spring, Bull. acc. Belg. (3) **33**. p. 165—195 (1896).
7) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans. **170**, I. p. 257—274 (1879).
8) W. H. Julius, Verh. k. Akad. v. Wet. Amsterdam. **1**, 1. (1892).
9) C. F. W. Krukenberg und H. Wagner, Zs. f. Biologie. **21**, p. 25—40 (1885).
10) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Proc. Roy. Soc. **31**. p. 1—26 (1880).
11) F. Preisser, J. f. pract. Chem. **32**. p. 129—164 (1844).
12) J. E. Reynolds, Chem. News. **18**. p. 49—51 (1868).
13) J. Müller, Pogg. Ann. **79**. p. 344—350 (1850).

Campher absorbirt nach Hartley[1]) von 222 $\mu\mu$ an.

Campheröl absorbirt nach Hartley[1]) im Ultraviolett sehr schwach, ohne Bänder.

Camphersäure absorbirt nach Hartley[1]) von 257 $\mu\mu$ an.

Campechenholz siehe Blauholz.

Canadin hat nach Dobbie und Lauder[2]) ein Band etwa 300—275 $\mu\mu$.

Cannabistinctur, von Bridge[3]) beschrieben, offenbar Chlorophyll.

Carbostyril absorbirt nach Hartley und Dobbie[4]) in dicker Schicht von 3612 an. Beim Verdünnen erscheint ein Absorptionsband 3467—2946, welches sich schliesslich auf 3331—3194 zusammenzieht. Siehe Fig. 42.

Carmin oder Carminsäure, der Farbstoff aus Cochenille, ist sehr viel untersucht. Nach Haerlin[5]) zeigt sie einen Streif von E—F und starke Absorption des Blau und Violett. Nach Vogel[6]) giebt die wässrige Lösung Absorption von D bis b mit 2 Maximis bei D $^1/_3$ E und auf E. Mit Säurezusatz erhält man Absorption von D $^1/_2$ E an mit 2 Maximis bei D $^3/_4$ E und b $^1/_2$ F. In Alcohol wird D $^2/_3$ E bis F $^1/_2$ G absorbirt mit Maximis kurz vor E und b $^3/_5$ F. In Aetzkali bekommt man Absorption von etwa 610 bis E, mit Maximis auf D und D $^1/_5$ E. Von Girard und Pabst[7]) liegen folgende Angaben vor: in Wasser Streifen C $^1/_4$ D bis E $^2/_3$ F mit Maximum bei D $^2/_3$ E; mit Ammoniak: D $^1/_2$ E—E $^1/_5$ F, E $^1/_5$ F—E $^4/_5$ F, dann langsam wachsend. Cochenille in Alcohol giebt: D $^1/_2$ E—E $^1/_4$ F, E $^1/_3$ F—F $^1/_{10}$ G. In Kalilauge wird absorbirt von C $^3/_4$ D bis F mit 2 Maximis bei D $^1/_6$ F und D $^5/_6$ F. Cochenille und Salpetersäure absorbirt von D $^1/_2$ E an, zeigt 2 Maxima bei D $^2/_3$ E und E $^2/_3$ F. Krukenberg[8]) giebt eine Zeichnung des Spectrums von Cochenille: danach liegen schwache Bänder bei D $^3/_4$ E und b $^1/_2$ F, bei G beginnt starke Absorption. — Es liegen noch mehrere andere Angaben vor, die indessen nichts Neues bringen z. B. von Brewster[9]), Müller[10]), Uffelmann[11]), Chancel[12]), Melde[13]), v. Lepel[14]). Bremer[15]) spricht von 3 Streifen in wässriger Lösung, der erste und dritte liegen bei 5609 und 5177; sie zeigen die seltene Erscheinung, dass sie sich mit steigender Temperatur nach kürzeren Wellen hin

1) W. N. Hartley, J. chem. soc. **39**. p. 153—168 (1881).
2) J. J. Dobbie and A. Lauder, Trans. chem. soc. **83**. p. 605—625 (1903).
3) H. G. Bridge, Monthly micr. J. **6**. p. 221—225 (1871).
4) W. N. Hartley and J. J. Dobbie, Trans. chem. soc. **75**. p. 640—662 (1899).
5) J. Haerlin, Pogg. Ann. **118**. p. 70—78 (1863).
6) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse ... Berlin 1889.
7) Ch. Girard et Pabst, C. R. **101**. p. 157—160 (1885).
8) C. F. W. Krukenberg, Vergl. Physiol. Studien. 5. Abth. p. 72—99 (1881).
9) D. Brewster, Phil. Mag. (4) **24**. p. 441—447 (1862).
10) J. Müller, Pogg. Ann. **72**. p. 76—81 (1847).
11) J. Uffelmann, Arch. f. Hygiene. **1**. p. 442—499, **2**. p. 196—222 (1883, 1884).
12) G. Chancel, C. R. **84**. p. 348—351 (1877).
13) F. Melde, Pogg. Ann. **124**. p. 91—93 (1865).
14) F. v. Lepel, Ber. chem. Ges. **11**. p. 1146—1151 (1878).
15) H. Bremer, Dissert. Erlangen 1890.

verschieben. Campani[1]) behauptet, das Spectrum der ammoniakalischen Lösung sei identisch mit dem von Blut. Sorby[2]) bespricht die Spectra und ihre Unterschiede. Schmidt[3]) sagt, das Spectrum in Kalilauge habe drei Streifen bei D 1/2 E, auf b und kurz vor F; es sei identisch mit dem von Laccainsäure in Kalilauge. In Schwefelsäure liegen die Bänder: D 3/4 E, b 2/3 E, F 1/4 G. Auch Schunck und Marchlewski[4]) sehen drei Bänder sowohl in der alcoholischen als in der alkalischen Lösung.

Carotin, der Farbstoff von Daucus carota, zeigt drei Bänder: in Alcohol etwa 490—475, 455—445, 430—418. Genaueres siehe im nächsten Bande bei den Pflanzenfarbstoffen.

Carthamin oder Safflor, der rothe Farbstoff von Carthamus tinctorius, zeigt nach Hagenbach[5]) in Alcohol Absorption von 573—462 und von 406 an. Nach Vogel[6]) sieht man in wässriger Lösung den Streif von b bis E, in Eisessig bei b 1/2 F. Aehnliche Angaben machen Müller[7]) und Lubarsch[8]).

Carvacrol zeigt nach Coblentz[9]) im Ultraroth Absorptionsbänder bei: 2.9 μ. 3.4, 2.9—3.1, 5.0—5.1, 5.35, 5.85, 6.15, 6.25, 6.8, 6.95, 7.4, 7.8, 8.0, 8.55, 9.05, 9.45, 10.05, 10.6, 11.5, 12.25, 13.0—13.2, 13.55.

Carvol giebt nach Hartley und Huntington[10]) ein Band zwischen etwa 257 und 232 $\mu\mu$. Spring[11]) sagt, im sichtbaren Spectrum sei die Absorption undeutlich.

Caseïn zeigt nach Soret[12]) einen Absorptionsstreif bei 271 $\mu\mu$. Sorby[13]) sieht in der alcoholischen Lösung eines orangefarbigen Käses 2 Absorptionsstreifen, welche identisch mit denen der Orleansbeeren sind. Nach Hartley[14]) reicht das Absorptionsband von 2918 bis 2572.

Cassiaöl lässt nach Martens[15]) nur bis 336 $\mu\mu$ durch. Mit Alcohol verdünnt lässt es bis 305 und von 256 an durch. Aus der Dispersion berechnen sich Streifen metallischer Reflexion bei 271 und 185 $\mu\mu$. Hartley und Huntington[10]) finden einen Streifen etwa zwischen 300 und 280 $\mu\mu$.

1) G. Campani, Gazz. chim. Ital. 1. p. 471—472 (1871).
2) H. C. Sorby, Quart. J. of Sc. 2. p. 208, Chem. News. 11. p. 186, 194, 232, 256 (1865); Monthl. micr. J. 6. p. 15—17 (1871); Nat. 4. p. 505 (1871); ibid. 5. p. 7.
3) R. E. Schmidt, Ber. chem. Ges. 20. p. 1285—1303 (1887).
4) G. Schunck und L. Marchlewski, Ber. chem. Ges. 27, 3. p. 2979—2985 (1894).
5) E. Hagenbach, Pogg. Ann. 146. p. 65—89, 232—257, 375—405, 508—538 (1872).
6) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse ... Berlin 1889.
7) J. Müller, Pogg. Ann. 72. p. 76—81 (1847).
8) O. Lubarsch, Pogg. Ann. 153. p. 420—440 (1874).
9) W. W. Coblentz, Astrophys. J. 20. p. 207—223 (1904).
10) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Proc. Roy. Soc. 31. p. 1—26 (1880).
11) W. Spring, Bull. acc. Belg. (3) 33. p. 165—195 (1896).
12) J. L. Soret, Arch. sc. phys. et nat. (3) 10. p. 429—494 (1883).
13) H. C. Sorby, Quart. J. micr. Sc. 9. p. 358—383 (1869).
14) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. 51. p. 58—61 (1887).
15) F. F. Martens, Drudes Ann. 6. p. 603—640 (1901).

Cederholzöl absorbirt nach Hartley und Huntington[1]) von etwa 274 $\mu\mu$ an.

Cedratöl absorbirt nach Hartley und Huntington[1]) etwa von 268 $\mu\mu$ an.

Cevadin hat nach Hartley[2]) Absorptionsstreifen bei 3171–2857, 2831–2424.

Chamäleïnblau. Nach Lommel[3]) beginnt die Absorption bei A, erreicht ein erstes Maximum bei D½E, ein zweites schwächeres bei E, dann nimmt sie langsam ab bis zum Ende des sichtbaren Spectrums.

Chamäleïngrün. Nach Lommel[3]) beginnt die Absorption bei B, hat Maxima bei C⅔D, hinter D, kurz vor F, endigt bei E½b. Bei F½G beginnt wieder schwache Absorption.

Chamäleïnroth. Die Absorption beginnt nach Lommel[3]) bei C, hat drei Maxima bei D⅓E, E, b⅓F, ist schwächer bis F⅔G, nimmt dann wieder zu.

Chica, Rother Farbstoff aus den Blättern von Bignonia chica; das Spectrum ist von Brewster[4]) gezeichnet.

Chinaldin. Die Absorption beginnt nach Vogel[5]) kurz vor E, erreicht ein Maximum kurz vor b, ein zweites auf F, wächst dann nach Ultraviolett.

Chinalizarin. Liebermann und Wense[6]) geben eine Zeichnung für die Lösung in Schwefelsäure. Danach liegen Absorptionsbanden bei D⅓E, D¾E, von b bis F. Dagegen giebt Krüss[7]) die Zahlen 6403, 5759, 5338, 4961.

Chinidinsulfat zeigt nach Hartley[2]) einen Absorptionsstreif bei 3737–2867, verdünnt bei 3178–3022.

Chinin. Mit Chininsalzen hat sich wegen deren starker Fluorescenz zuerst Stokes[8]) beschäftigt. Hartley[2]) findet zwei Absorptionsstreifen bei 3403–3033, 2984–2606, ebenso später Dobbie und Lauder[9]). Siehe Fig. 52. Für das sichtbare Spectrum theilt Vogel[5]) Folgendes mit: eine Lösung von Chinin in Chlorwasser mit etwas Ammoniak lässt nur Grün durch. Versetzt man die Lösung eines Chininsalzes mit Chlorwasser, fügt dann gelbes Blutlaugensalz zu, so färbt sich die Flüssigkeit roth, zeigt ein Band von D bis F, welches in der Mitte etwas schwächer ist.

Chininsulfat absorbirt nach Hartley von 3746 bis 2865, verdünnt von 3606 bis 3466; nach Schmidt[10]) beginnt die Absorption bei 362, hat ein schwaches Maximum bei 328, nimmt dann wieder ab; von 250 an wird

1) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Proc. Roy. Soc. **31**. p. 1–26 (1880).
2) W. N. Hartley, Phil. Trans. **176**. p. 471–521 (1885).
3) E. Lommel, Pogg. Ann. **159**. p. 514–536 (1876).
4) D. Brewster, Phil. Mag. (4) **24**. p. 441–447 (1862).
5) H. W. Vogel, Practische Speltralanalyse ... Berlin 1889.
6) C. Liebermann und W. Wense, Ber. chem. Ges. **20**. p. 862–866 (1887).
7) G. Krüss, Zs. f. physik. Chem. **2**. p. 312–337 (1888).
8) G. G. Stokes, Phil. Trans. 1852, II. p. 463–562 (1852).
9) J. J. Dobbie and A. Lauder, Trans. chem. soc. **83**. p. 605–625 (1903).
10) G. C. Schmidt, Physik. Zs. **1**. p. 466–467 (1900).

Alles absorbirt. Nichols und Merritt[1]) geben wohl wenig genau an, Chininsulfat absorbire von 420 an.

Chininbisulfat absorbirt nach Schmidt von 400 an, hat das Maximum bei 340—326; zwischen 298 und 259 ist die Lösung ziemlich durchsichtig, weiterhin wird Alles absorbirt.

Chinizarin zeigt nach Krüss[2]) in Schwefelsäure Bänder bei 5507, 5086, 4830 (schwach). Nach Niementowski[3]) ist der erste Streif noch doppelt. Weitere Angaben macht Grimm.[4])

Chinizarin-Aethyläther zeigt nach Krüss[2]) Bänder: 5611, 5198, 4843 (schwach).

Chinizarin-Diäthyläther zeigt nach Krüss[2]) Bänder bei: 5774, 5351, 4941 (schwach).

Chinolin zeigt nach Hartley[5]) Bänder bei 317—257; bei Verdünnung erscheinen drei Bänder: 317—310, 308—303, 303—289. Bei einem anderen Präparat war nur das erste Band vorhanden. Siehe Fig. 31.

Chinolinhydrochlorid zeigt nach Hartley[5]) ein Band 310—274; bei Verdünnung zieht es sich zusammen auf 325—271. Bei noch grösserer Verdünnung wird ein weiteres Band 242—220 sichtbar. Siehe Fig. 34.

Chinolinblau siehe Cyanin.

Chinolinroth absorbirt nach Vogel[6]) bei D $^3/_4$ E, b $^1/_2$ F; nach Formánek[7]) liegen die Streifen in Wasser bei 5288 und 4926, in Äthylalcohol bei 5334 und 4963, in Amylalcohol bei 5341 und 497.

Chinolinrothsulfosäure giebt nach Vogel[6]) in Alcohol Bänder bei D $^1/_2$ E und b $^2/_3$ F.

Chinon zeigt nach Hartley, Dobbie und Lauder[8]) in dicker Schicht Absorption von 3176 an. Bei Verdünnung kommt erst ein Band 3176—2802 zum Vorschein, welches sich allmählich verengt auf 2980—2881; nachdem es verschwunden ist, erscheint ein zweites Band 2615—2267, welches sich verengt auf 2573—2358. Siehe Fig. 83.

Chinonchlorimid zeigt nach denselben in dicker Schicht Absorption von 3612 an; bei Verdünnung löst sich ein Band 3176—2311 ab, welches sich bis 3009—2830 zusammenzieht. Siehe Fig. 85.

Chinondichlorimid absorbirt von 3802 an. Bei Verdünnung erscheint ein Band 3467—2615, welches sich bis 3263—2840 zusammenzieht. Siehe Fig. 87.

Chinondioxim absorbirt nach denselben bis 4248, bei Verdünnung kommt

1) E. L. Nichols and E. Merritt, Physic. Rev. **19**. p. 18—36 (1904).
2) G. Krüss, Zs. f. physik. Chem. **18**. p. 559—562 (1895).
3) St. Niementowski, Ber. chem. Ges. **33**, 2. p. 1629—1636 (1900).
4) F. Grimm, Ber. chem. Ges. **6**. p. 506—512 (1873).
5) W. N. Hartley, J. chem. soc. **47**. p. 685—757 (1885).
6) Siehe A. W. Hofmann, Ber. chem. Ges. **20**. p. 4—20 (1887).
7) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis . . . Berlin 1900.
8) W. N. Hartley, J. J. Dobbie und A. Lauder, Report. Brit. Ass. 1902. p. 99—119.

ein Band 3641—2314 heraus, welches sich allmählich bis 3176—3034 zusammenzieht. Siehe Fig. 86.

Chlor siehe § 218.

Chlorbenzol ist auf Durchlässigkeit im Ultraroth von Lachowicz[1], im Ultraviolett von Pauer[2]) untersucht. Letzterer findet in der Lösung die Banden: 2727—2705, 2652—2635, 2610—2600, 2570—2530, 2520—248. Siehe auch p. 369.

Chlorchromsäure siehe p. 367.

Chlorkohlenstoff, CCl_4, giebt im Ultraroth nach Abney[3]) kein Absorptionsband, ebensowenig im Sichtbaren nach Russell und Lapraik[4]). Nach Liveing und Dewar[5]) findet sich im Ultraviolett Absorption von 3285—3015 mit Maximum bei 318. Von 260 an nimmt continuirliche Absorption zu, ist vollständig bei 2580.

Chloroform ist viel im Ultraroth untersucht. Abney und Festing[6]) finden: L 720 (1/2), L 732 (1/2), L 774 (1/2), L 792 (1/2), L 813 (1/1), L 833 (1/2), L 846 (1/4), L 867 (1/1), L 892 (1), L 907 (1/2), L 930 (1/2), L 949 (1/2), L 985 (1/2), 1011 (1/2), 1066 (1), 1165 (1). (L bedeutet Linie, die Intensität, in Klammer, wächst von 0 bis 1.) Siehe Tafel I. Iklé[7]) findet Bänder mit der in Klammer beigefügten Absorption in Procenten: 1.916 μ (10%), 2.652 (36%), 3.241 (73%), 4.220 (60%), 5.100 (11%), 6.482 (52%), 7.810 (87%). Ferner findet Coblentz[8]) Absorptionsmaxima bei etwa 3.3 μ, 6.78, 8.48, 10.02, 11.28, 12.30. Von 12.8 an wird nichts mehr durchgelassen. Julius[9]) giebt Maxima bei 3.2 μ, 7.9, 8.7, 11.1, 14.5. Für das sichtbare Spectrum sehen Russell und Lapraik[4]) Absorption bis 726, Bänder 717—712, 620—611 (die Zeichnung zeigt 616—607). Spring[10]) misst 6267, 6133. Das Ultraviolett wird nach Soret[11]) von 300 an absorbirt. Auch Hartley[12]) findet, das kein Band vorhanden sei.

Chlorothymochinon ist nach Agafanoff[13]) polychroitisch im Grünblau und Blau.

Chlorsäuren, siehe p. 365.

Chlorschwefel hat nach Julius[9]) Absorptionsmaxima bei 3.9 μ, 6.4, 9.7, 14.1, 16.2.

1) K. Lachowicz, Ber. chem. Ges. **20**. p. 735—743 (1887).
2) J. Pauer, Wiedem. Ann. **61**. p. 363—379 (1897).
3) W. de W. Abney, Proc. Roy. Institut. 1882.
4) W. J. Russell and W. Lapraik, J. chem. soc. **39**. p. 168—173 (1881).
5) G. D. Liveing und J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **35**. p. 71—74 (1883).
6) W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Trans. **172**, III. p. 887—918 (1881).
7) M. Iklé, Inaug.-Dissert. Berlin 1903.
8) W. W. Coblentz, Physic. Rev. **17**. p. 51—59 (1903).
9) W. H. Julius, Verh. k. Akad. v. Wet. Amsterdam. 1892, I.
10) W. Spring, Bull. acc. Belg. (3) **33**. p. 165—195 (1896).
11) J. L. Soret, Arch. sc. phys. et nat. (2) **61**. p. 322—359 (1878).
12) W. N. Hartley, J. chem. soc. **39**. p. 153—168 (1881).
13) V. Agafanoff, Arch. sc. phys. et nat. (4) **2**. p. 349—364 (1896).

hlorsilber, siehe § 280.

'hlorwasserstoffsäure zeigt nach Abney und Festing[1]) im Ultraroth einige schwache Absorptionslinien L 732 (1/1), L 741 (1/4), L 845, L 867 (1/4), L 919 (1/1); gleich darauf beginnt nach der Zeichnung völlige Absorption. Siehe Tafel I. Vergleiche auf p. 366.

'hromate zeigen nach Soret[2]) in wässriger Lösung zwei Bänder bei 399 bis 329 und 290 bis 232 $\mu\mu$.

'hromoxychlorid siehe § 262.

'hromsalze siehe § 292 bis § 303.

'hrysamminsaures Kali wegen Zweifarbigkeit von Brewster[3]) und Pulfrich[4]) untersucht.

'hrysanilin hat nach Acworth[5]) ein Band 513—454, Maximum bei 477. Phipson[6]) giebt eine Zeichnung. Das Nitrat absorbirt nach Hagenbach[7]) von etwa 500 an continuirlich, ebenso nach Messerschmidt[8]) und Eder[9]), während es nach Vogel[10]) ein Band b 1/3 F bis F hat.

'hrysazin zeigt in Schwefelsäure nach Krüss[11]) zwei Bänder 5975 und 5380; Liebermann und Kostanecki[12]) geben eine kleine Zeichnung.

'hrysen. Morton[13]) giebt Zeichnungen der Absorptionsspectra der festen Substanz und der Lösungen in Benzol, Chloroform, Aether, Terpentin, welche sich nicht in Wellenlängen umrechnen lassen; es sind 2 resp. 3 Banden vorhanden.

'hrysochinon zeigt nach Graebe und Hönigsberger[14]) in Schwefelsäure blaue Farbe, absorbirt Orange, Gelb, einen Theil des Grün. Bei Verdünnung liegt das Band 610—510.

Chrysogen. Morton[15]) giebt eine Zeichnung, die sich nicht berechnen lässt.

Chrysoidin oder Metadiamidoazobenzolhydrochlorid absorbirt nach Messerschmidt[8]) einseitig des Blau und Violett, nach Landauer[16]) von E an. Nach Eder[17]) dagegen ist ein Band zwischen G uud F vorhanden Hart-

1) W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Trans. **172**, III. p. 887—918 (1881).
2) J. L. Soret, Arch sc. phys. et nat. (2) **61**. p. 322—359 (1878).
3) D. Brewster, Phil. Mag. (3) **29**. p. 331—332 (1846).
4) C. Pulfrich, Zs. f. Krystall. **6**. p. 142—159 (1882).
5) J. J. Acworth, Wiedem. Ann. **42**. p. 371—406 (1891).
6) T. L. Phipson, J. chem. soc. (2) **7**. p. 324—327 (1869).
7) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 65—89, 232—257, 375—405, 508—538 (1872).
8) J. B. Messerschmidt, Wiedem. Ann. **25**. p. 655—675 (1885).
9) J. M. Eder, Wien. Ber. **92**, II. p. 1346—1372 (1885).
10) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse ... Berlin 1889.
11) G. Krüss, Zs. f. physik. Chem. **2**. p 312—337 (1888).
12) C. Liebermann und St. v. Kostanecki, Ber. chem. Ges. **19**. p. 2327—2332 (1886).
13) H. Morton, Chem. News. **31**. p. 35—36, 45—47 (1875), Pogg. Ann. **155**. p. 551—579 (1875).
14) C. Graebe und F. Hönigsberger, Liebigs Ann. **311**. p. 257—275 (1900).
15) H. Morton, Phil. Mag. (4) **44**. p. 315—319 (1872).
16) J Landauer, Ber. chem. Ges **14**. p. 391—391 (1881).
17) J. M. Eder, Wien. Ber. **94**, II. p. 378—403 (1886).

ley[1]) macht genauere Angaben: Roth wird bis 719 absorbirt, 719—577 durchgelassen, das Weitere absorbirt. Bei sehr starker Verdünnung aber spaltet sich vom continuirlich absorbirten Theil ein Band 550—346 ab, welches sich allmählich auf 491—439 zusammenzieht. Siehe Fig. 75.

Chrysophansäure = Dioxymethylanthrachinon, zeigt nach Krüss[2]) in Schwefelsäure drei Bänder 6018, 5311, 4992.

Cinchomeronsäure = Pyridin-$\beta\gamma$-dicarbonsäure, giebt nach Hartley[3]) ein starkes Absorptionsband 271—257.

Cinchonidin zeigt nach Hartley[4]) das Spectrum von Cinchonin.

Cinchonidinsulfat hat nach Hartley[4]) ein Absorptionsband 3361—2860, welches sich mit Verdünnung auf 3258—2907 zusammenzieht; das äusserste Ultraviolett wird von etwa 260 an absorbirt.

Cinchonin zeigt nach Hartley[4]) und Dobbie und Lauder[5]) ein Band 3177—2615. Siehe Fig. 53.

Cinchotenin zeigt nach Hartley[4]) das Spectrum von Cinchonin.

Citraconanhydrid giebt nach Abney und Festing[6]) im Ultraroth Linien und Bänder, deren Intensität in Klammer beigefügt ist, wachsend von 0 bis 1: L 710 (1/1), L 850 (1/2), B 903—907 (0—1/2—0), B 913—918 (1/2), L 919 (1/2), 985 (1/2), 1020 (1/2), B 1040—1080 (0—1/2—0), B 1105—1157 (0—1/2—0), B 1140—? (1/4). Siehe Tafel III.

Citronellaöl giebt nach Hartley und Huntington[7]) wachsende Absorption von etwa 300 an.

Cobaltsalze siehe § 301 bis § 310.

Cochenille siehe Carmin.

Codeïn, zuerst von Stokes[8]) untersucht, dann von Hartley[4]) welcher ein Band 2912—2863 und Absorption von etwa 256 an findet. Nach Vogel[9]) zeigt Codeïn mit Rohrzucker und Schwefelsäure Bänder auf D und E bis b.

Coeruleïn zeigt einen Absorptionsstreif im Roth, der nach Formánek[10]) in Wasser bei 6027, in Alcohol bei 6085 liegt. Nach Buchka[11]) hat auch das Acetat dort einen Streifen.

Coleïn, der Farbstoff der Pflanze Coleus Verschaffeltii, wird von Church[12]) beschrieben; er sei vielleicht identisch mit dem Weinfarbstoff Oenulin von Glénard.

1) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **51**. p. 153—202 (1887).
2) G. Krüss, Zs. f. physik. Chem. **2**. p. 312—337 (1888).
3) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **41**. p. 45—49 (1882).
4) W. N. Hartley, Phil. Trans. **176**. p. 471—521 (1885).
5) J. J. Dobbie and A. Lauder, Trans. chem. soc. **83**. p. 605—625 (1903).
6) W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Trans. **172**. III. p. 887—918 (1881).
7) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Proc. Roy. Soc. **31**. p. 1—26 (1880).
8) G. G. Stokes, Phil. Trans. **152**. II. p. 599—616 (1862).
9) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse . . . Berlin 1889.
10) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis . . . Berlin 1900.
11) K. Buchka, Liebigs Ann. **209**. p. 249—277 (1881).
12) A. H. Church, J. chem. soc. (2) **15**. p. 253—262 (1877).

Congo zeigt nach Formánek[1]) in Wasser einen Streif 497, in Alcohol zwei bei 5261 und 494. — Vergleiche Benzidin.

Congoroth absorbirt nach Girard und Pabst[2]) von F an; dem entspricht die Angabe von Formánek für Congoorange.

Copaïvaroth nennt Quincke[3]) einen Farbstoff, der sich bei Zusatz von Salzsäure zu Harn von Menschen bildet, die Copaïvaöl genommen haben. Das Spectrum zeigt einen schmalen Streif im Orange vor D, einen starken zwischen D und E, verbunden mit einem weiteren zwischen F und G, dann wachsende Absorption.

Corallin zeigt nach Vogel[4]) in Alcohol einen Streif 585—530, in Wasser 550 bis etwa 486. Eder[5]) giebt für Corallin in Gelatine 562. Nach Buss[6]) zeigt die Lösung in Wasser Absorption bei 542—520, 495—480, 430—410. In Alcohol ist das dritte Band deutlicher, liegt bei 445—405.

Corybulbin besitzt nach Dobbie und Lauder[7]) ein Band 2999—2748. Siehe Fig. 61.

Corydaldin in Wasser absorbirt nach denselben in dicker Schicht von 3264 an. Bei Verdünnung erscheint ein Band 3143—2872 und die continuirliche Absorption beginnt bei 275, weicht dann allmählich zurück bis 231. Siehe Fig. 62.

Corydalin ist zuerst von Stokes[8]) untersucht, dann von Dobbie und Lauder[7]). Es besitzt ein Band 2981—2615, welches sich bei Verdünnung auf 2952—2748 zusammenzieht, von 243 beginnt continuirliche Absorption, die allmählich zurückweicht. Siehe Fig. 57.

Corydinsäure in Wasser absorbirt nach Dobbie und Lauder[7]) in dicker Schicht von 4456 an. Bei starker Verdünnung erscheint ein Band 3987—3353, während die continuirliche Absorption von 300 $\mu\mu$ allmählich zurückweicht. Siehe Fig. 68.

Cotarnin ist von Dobbie, Lauder und Tinkler[9]) in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht, ebenso eine Anzahl von Derivaten. Die Lösung in Wasser oder Alcohol, Cotarninsalze, das Hydrochlorid von Cotarnin-oxim zeigen 2 Bänder bei 3278 und 2500: die Lösung in Aether, Chloroform, Hydrocotarnin und dessen Salze, Aethylhydrocotarnin, Cyanohydrocotarnin haben nur ein Band bei 2857. Cotarnin-hydrobromid hat nach Hartley[10]) Bänder bei 3600—3033, 2740—2310.

1) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis ... Berlin 1900.
2) Ch. Girard et Pabst, C. R. **101**. p. 157—160 (1885).
3) H. Quincke, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharm. **17**. p. 273—277 (1883).
4) H. W. Vogel, Ber. chem. Ges. **11**. p. 913—920, 1363—1371 (1878).
5) J. M. Eder, Wien. Ber. **92**, II. p. 1346—1372 (1885).
6) O. Buss, Inaug.-Dissert. Bern 1896.
7) J. J. Dobbie and A. Lauder, Trans. chem. soc. **83**. p. 605—628 (1903).
8) G. G. Stokes, Phil. Trans. **152**, II. p. 599—619 (1862).
9) J. J. Dobbie, A. Lauder and Ch. K. Tinkler, Trans. chem. soc. **83**. p. 598—605 (1903).
10) W. N. Hartley, Phil. Trans. **176**. p. 471—521 (1885).

Creatinin; nach Hartley[1] beginnt Absorption bei etwa 266 $\mu\mu$.

Croceïnscharlach besitzt nach Hartley[2] ein Band, welches in dicker Schicht von 580 bis 283 reicht, bei Verdünnung sich auf 520—479 zusammenzieht. Siehe Fig. 79. Dagegen giebt Formánek[3] — wahrscheinlich für einen anderen Stoff, — an: in Wasser 537 und 503, in Alcohol 539 und 505.

Cryptopin in Schwefelsäure zeigt nach Vogel[4] Bänder kurz vor D und bei D ⅔ E.

Cubebenöl absorbirt nach Hartley und Huntington[5] continuirlich von etwa 240 $\mu\mu$ an.

Cubebin in Schwefelsäure giebt nach Vogel[4] einen Streif auf E.

Cudbear siehe Persio.

Cumol = Isopropylbenzol, zeigt nach Spring[6] Bänder bei 6377 und 6121.

Cumol-azo-β-naphtoldisulfosäure absorbirt nach Hartley[7] in dicker Schicht von 600 an; bei Verdünnung wird ein Band 583—378 sichtbar, welches sich allmählich zusammenzieht bis 519—415. Siehe Fig. 79.

Cupreïn hat nach Dobbie und Lauder[8] dasselbe Spectrum, wie Chinin.

Curcuma, dessen Farbstoff auch Curcumin genannt wird, absorbirt nach Hagenbach[9] von etwa 513 an, ebenso nach Messerschmitt[10] und Vogel[4], während Müller[11] den Beginn der Absorption bei B ansetzt. v. Lepel[12] findet Absorption von kurz vor F an; bei Zusatz von Ammoniak werde ein Band auf F sichtbar. — Buss[13] giebt an, die Lösung von Curcumin in Alcohol zeige ein Band 450—405, Maximum 425.

Cyankali. Nach Soret[14] beginnt Absorption schwach bei 323, stark bei 274, erreicht ein Maximum bei 232, wird schwächer bei 227, um dann wieder zu wachsen.

Cyanamin, absorbirt nach Witt[15] das Spectrum bis zum Grün, lässt die andere Hälfte ungeschwächt.

Cyanin = Chinolinblau. Das Absorptionsspectrum dieses Stoffes ist ausserordentlich oft beschrieben, da Cyanin vielfach zur Prüfung der Gesetze

1) W. N. Hartley, Proc. Roy. Soc. **43**. p. 529—531 (1888).
2) W. N. Hartley, J. chem. soc. **51**. p. 153—202 (1887).
3) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis ... Berlin 1900.
4) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse ... Berlin 1889.
5) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Proc. Roy. Soc. **31**. p. 1—26 (1880).
6) W. Spring, Bull. Acc. Belg. (3) **33**. p. 165—195 (1896).
7) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **51**. p. 153—202 (1887).
8) J. J. Dobbie and A. Lauder, Trans. chem. soc. **83**. p. 605—628 (1903).
9) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**, p. 65—89, 232—257, 375—405, 508—538 (1872).
10) J. B. Messerschmidt, Wiedem. Ann. **25**. p. 655—675 (1885).
11) N. J. C. Müller, Pringsheims Jahrb. f. wiss. Bot. **20**. p. 78—105 (1888).
12) F. v. Lepel, Ber. chem. Ges. **11**. p. 1146—1151 (1878).
13) O. Buss, Inaug.-Dissert. Bern 1896.
14) J. L. Soret, C. R. **97**. p. 572—575 (1883).
15) O. N. Witt, Ber. chem. Ges. **23**. p. 2247—2252 (1890).

der anomalen Dispersion benutzt worden ist. Phipson[1]) giebt zuerst eine Zeichnung. Schiff[2]) findet im Wasser ein Band zwischen D und E, welches bis zur Verdünnung 1:500000 sichtbar bleibe. Vogel[3]) findet in Wasser 630—570, fest zwei Bänder 640—610 und 590—530. Ketteler[4]) giebt für den Streifen in Lösung 595, bestätigt die zwei Bänder des festen Cyanin. Pulfrich[5]) giebt in Alcohol 590, in Terpentin 605, in Chloroform 6035, in CS_2 6170. Ketteler und Pulfrich[6]) finden in Alcohol 591. Eder[7]) erhält in Alcohol 590, in Wasser 595, in Gelatine 590. Acworth[8]) dagegen sieht wieder zwei Bänder, 629—591, Maximum 595, 571—532, Maximum 554. Katz[9]) findet in Alcohol 589, in Aether 592, in Chloroform 601, in Benzol 610. Stöckl[10]) bestimmt für festes Cyanin 566, in Lösung schwanken seine Zahlen zwischen 580 und 590. Pflüger[11]) findet für festes Cyanin das Band zwischen 650 und 500, Maximum bei 570, im Ultraviolett keine Absorption. Wood und Magnusson[12]) dagegen erhalten im Ultraviolett noch einen starken Streif bei 372. Darauf findet Pflüger[13]) mit dicker Schicht eine Spur von Absorption bei 340; es liegen offenbar verschiedene Präparate vor. Nutting[14]) bemerkt, dass durch Belichtung die Stärke der Absorption abnimmt. Formánek[15]) findet in Wasser 633, in Alcohol 624. Endlich untersucht Coblentz[16]) im Ultraroth, findet Bänder bei 3.5, 6.5, 8.2 μ.

Cyanverbindungen. Miller[17]) und Soret[18]) finden Cyanwasserstoffsäure und Cyanide sehr durchsichtig im Ultraviolett, ebenso Hartley[19]); dann untersuchen Hartley, Dobbie und Lander[20]) zahlreiche Cyanurverbindungen, die Absorption der kürzesten Wellen zeigen, welche mit wachsendem Moleculargewicht der Verbindung nach längeren Wellen rückt.

1) T. L. Phipson, J. chem. soc. (2) **7.** p. 324—327 (1869).
2) H. Schiff, Ber. chem. Ges. **4.** p. 474—475 (1871).
3) H. W. Vogel, Ber. chem. Ges. **11.** p. 913—920, 1368—1371 (1878).
4) E. Ketteler, Wiedem. Ann. **12.** p. 481—519 (1881).
5) C. Pulfrich, Wiedem. Ann. **14.** p. 177—218 (1881).
6) E. Ketteler und C. Pulfrich, Wiedem. Ann. **15.** p. 337—378 (1882).
7) J. M. Eder, Wien. Ber. **92,** II. p. 1346—1372 (1885).
8) J. J. Acworth, Wiedem. Ann. **42.** p. 371—406 (1891).
9) G. J. Katz, Dissert. Erlangen 1898.
10) K. Stöckl, Dissert. München 1900.
11) A. Pflüger, Wiedem. Ann. **56.** p. 412—432 (1895); ibid. **65.** p. 173—224 (1898).
12) R. W. Wood and C. E. Magnusson, Proc. phys. soc. **17.** p. 36—45 (1901).
13) A. Pflüger, Drudes Ann. **8.** p. 230—232 (1902).
14) P. G. Nutting, Nat. **66.** p. 416 (1902).
15) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis . . . Berlin 1900.
16) W. W. Coblentz, Physic. Rev. **16.** p. 119—122 (1903).
17) W. A. Miller, Phil. Trans. **152,** II. p. 861—887 (1862).
18) J. L. Soret, Arch. sc. phys. et nat. (2) **61.** p. 322—359 (1878).
19) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **41.** p. 45—49 (1882).
20) W. N. Hartley, J. J. Dobbie and A. Lander, Trans. chem. soc. **79.** p. 848—863 (1901).

Cyanosin hat ein Band, welches nach Eder[1]) in Alcohol bei 552, in Wasser bei 543, in Gelatine bei 555 liegt. Messerschmidt[2]) findet in Alcohol + Ammoniak 530, in Gelatine 555. Dagegen giebt Formánek[3]) in Wasser 535 und 499, in Alcohol 549 und 510. Zusatz von Salpetersäure erzeugt drei Streifen: 524, 488, 457, von welchen der mittelste am stärksten ist.

Cyanurchlorid absorbirt nach Hartley, Dobbie und Lauder[4]) continuirlich, in dicker Schicht von 3016 an.

Cyanursäure. Hartley[5]) findet ein Band 275—257, volle Absorption von 240 an; später[6]) stellt sich heraus, dass es von einer Verunreinigung herrührte und nur continuirliche Absorption von etwa 250 an vorhanden ist.

Cyanurtriamid siehe Melamin.

Cymol. Hartley und Huntington[6]) finden ein Band bei 274, durch welches sich noch $\frac{1}{20000}$ nachweisen lässt.[7])

D.

Dahlia, das Chlorhydrat des Triäthylrosanilin, giebt nach Buss[8]) in Alcohol Bänder bei 608—583, 552—540, in Wasser 595—577, 540—530; mit Brom in Wasser: Absorption bis 640, Band 580—570, von 480 an; mit Brom in Alcohol: Band 640—570. Die Lösung in Schwefelsäure ist gelb, zeigt Band 450—410, Absorption von 335 an. v. Lepel[9]) findet in allen Lösungsmitteln ein Band gerade auf D. Formánek[3]) beschreibt zwei verschiedene Sorten: Dahlia R giebt in Wasser ein Band 551; mit Salpetersäure entstehen zwei Bänder 631 und 583; in Alcohol 559. — Dahlia B giebt in Wasser: 588 und 537, in Alcohol 588 und 544.

Dehydrobenzoylessigsäure zeigt nach Baeyer und Perkin[10]) in Schwefelsäure olivengrüne Farbe, beim Erwärmen violette mit dem Spectrum des Indigo.

Dehydrocorydalinnitrat in Wasser giebt nach Dobbie und Lauder[11]) ein Absorptionsband 2981—2615, welches sich bei Verdünnung zusammenzieht zu 2952—2748; die weitere continuirliche Absorption weicht dabei von 250 $\mu\mu$ allmählich zurück. Siehe Fig. 66.

1) J. M. Eder, Wien. Ber. **92**, II. p. 1346—1372 (1885).
2) J. B. Messerschmidt, Wiedem. Ann. **25**. p. 655—675 (1885).
3) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis . . . Berlin 1900.
4) W. N. Hartley, J. J. Dobbie and A. Lauder, Trans. chem. soc. **79**. p. 848—863 (1901).
5) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **41**. p. 45—49 (1882).
6) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Proc. Roy. Soc. **31**. p. 1—26 (1880).
7) W. N. Hartley, J. chem. Soc. **37**. p. 676—678 (1880).
8) O. Buss, Inaug.-Dissert. Bern 1896.
9) F. v. Lepel, Ber. chem. Ges. **11**. p. 1146—1151 (1878).
10) A. Baeyer und W. H. Perkin, Ber. chem. **17**. p. 59—66 (1884).
11) J. J. Dobbie and A. Lauder, Trans. chem. soc. **83**. p. 605—625 (1903).

Delphinin zeigt nach Hock[1]) in Schwefelsäure ein Band bei D 1/3 E, welches bei Zusatz einer Spur Salpetersäure noch stärker wird.

Desoxyalizarin in Schwefelsäure hat nach Roemer und Schwarzer[2]) einen Absorptionsstreif bei D.

Desoxyisoanthraflavinsäure absorbirt nach denselben Gelb.

Diacetyl-Alizarin hat nach Perkin[3]) in Alkalien starke Absorption im Orange, wohl zwei unscharfe Bänder.

Diacetyl-Codeïn hat nach Hartley[4]) ein Band 2976—2609, welches sich bei Verdünnung auf 2942—2710 zusammenzieht.

Diacetyl-Indigo zeigt nach Liebermann und Dickhuth[5]) in Benzol ein Band von D bis E.

Diaethylacetessigäther zeigt nach Abney und Festing[6]) folgende Linien und Bänder: B 900—907 (0—1/2), B 907—913 (1/1), B 913—917 (1), B 917—922 (1/2—0), L 1003 (1/1), L 1020 (1/2), L 1040 (1/2), B 1047—1066 (1/2—1—1/2), B 1020—1066 (0—1/2), B 1066—? (1/2), B 1096—1107 (1—1/2), 1159—1171 (1—1/2). Siehe Tafel II.

Diaethyläther ist im Ultraroth von Abney und Festing[6]) untersucht. Sie finden folgende Linien und Bänder: L 711, B 907—920 (1), B 958—985 (0—1), B 1040—1075 (0—1—0), B 1086 (1), B 1135 (1), B 1165 (1), B 1075—? (1/2). Die Intensitäten wachsen von 0 bis 1. Es bedeutet 0—1—0, dass im Bande die Intensität mit 0 beginnt, auf 1 anwächst, dann wieder auf 0, abnimmt. Siehe Tafel II.

Diäthylamin beginnt nach Hartley und Huntington[7]) im Ultraviolett bei 330 $\mu\mu$ continuirlich zu absorbiren.

Diäthylamidophenonaphtoxazimchlorhydrat = Aethylnilblau, absorbirt nach Möhlau und Uhlmann[8]) von B bis D 1/2 E mit zwei Maximis bei C und D.

Diäthylamidophenonapthoxazon absorbirt nach denselben von C 1/2 D bis F mit zwei Maximis bei D 2/5 E und E 1/2 F. — Das Sulfat, gleich Phenolblau, absorbirt von B bis D 3/4 E, mit Maximis bei C 1/3 D und D.

Diäthylanthraflavin zeigt nach Schunck[9]) in Schwefelsäure ein scharfes Band zwischen Gelb und Grün.

Diäthylisoanthraflavin hat nach demselben zwei unscharfe Streifen zwischen Gelb und Grün.

Diäthyldemethylthioninchlorid asym. giebt nach Bremer[10]) in Chloro-

1) C. Hock, C. R. **93.** p. 849—851 (1881).
2) H. Roemer und M. Schwarzer, Ber. chem. Ges. **15.** p. 1040—1045 (1882).
3) W. H. Perkin, J. chem. soc. (2) **11.** p. 425—433 (1873).
4) W. N. Hartley, Phil. Trans. **176.** p. 471—521 (1885).
5) C. Liebermann und F. Dickhuth, Ber. chem. Ges. **24.** p. 4130—4136 (1891).
6) W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Trans. **172,** III. p. 887—918 (1881).
7) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans. **170,** I. p. 257—274 (1879).
8) R. Möhlau und K. Uhlmann, Liebigs Ann. **289.** p. 90—130 (1886).
9) E. Schunck, Chem. News. **33.** p. 233—234 (1876).
10) H. Bremer, Dissert. Erlangen 1890.

form ein Band 662, welches mit steigender Temperatur nach kürzeren Wellen rückt.

Diäthylthionin in Wasser erzeugt nach Bernthsen und Goske[1] zwei Bänder, ein stärkeres bei 625, ein schwächeres bei 580.

Diäthylthionin, jodwasserstoffsaures symmetr., giebt in Alcohol nach Althausse und Krüss[2]) Bänder bei 6211, 6042, 5780.

Diamantgrün absorbirt nach Pflüger[3]) von 700—553 mit zwei Maximis, dann von 460 an vollständig. Formánek[4]) findet für ein Präparat von Bayer & Co in Wasser 5783, in Alcohol 6418 und 592, für Präparate der badischen Soda- und Anilinfabrik nur einen Streifen, in Wasser 6255 resp. 6182, in Alcohol 629 resp. 623.

Diamidoazobenzol siehe Chrysoïdin.

Diamidoazobenzolsulfosäure absorbirt nach Landauer[5]) von F an mit wachsender Stärke. In Salzsäure beginnt die Absorption schon bei b.

Diamidoindigo zeigt nach Eder[6]) ein Absorptionsband bei 623, welches nach kürzeren Wellen flacher verläuft.

Di-p-amidoanthrarufin. Schmidt und Gattermann[7]) beschreiben zwei Isomere, die in Schwefelsäure gelb ohne Absorptionsstreifen sind. Mit Borsäure bilden sich Boräther: der erste ist blau, zeigt einen Streif im Roth, einen schwächeren im Grün; beim zweiten ist die Farbe violett, die Streifen stark nach Blau verschoben.

Diamidostilbendisulfosäure wird in Combination mit anderen Körpern von Grebe[8]) studirt; die Lösung findet in concentrirter Schwefelsäure statt:

D + 2 Phenol = Brillantgelb, giebt ein Band 627 bis kurz vor F.

D + 2 Phenoläthyläther = Chrysophenin, verhält sich ebenso.

D + 2 Salicylsaures Na = Hessisch Gelb, verhält sich ebenso.

D + 2 β-Naphtylaminsulfosäure = Hessisch Purpur B, absorbirt die langen Wellen bis D. Bei Zusatz von Wasser ändert sich die blaue Farbe in Violett, es ist dann ein Band 627 bis F vorhanden, Maximum etwa 610.

Diamidotriphenylkarbinolanhydridchlorid giebt nach Formánek[9]) in Wasser Bänder bei 5403 und 1837. In Alcohol erhält man[10]) Bänder 5910 und 5635, die bei starker Verdünnung ein Band 5770 bilden.

Diaminophenazoxoniumbromid absorbirt nach Kehrmann[11], von 487 an mit ziemlich scharfer Grenze.

1) A. Bernthsen und A. Goske, Ber. chem. Ges. **20**. p. 924—934 (1887).
2) M. Althausse und G. Krüss, Ber. chem. Ges. **22**. p. 2065—2070 (1889).
3) A. Pflüger, Wiedem. Ann. **58**. p. 670—673 (1896).
4) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis . . . Berlin 1900.
5) J. Landauer, Ber. chem. Ges. **14**. p. 391—394 (1881).
6) J. M. Eder, Wien. Ber. **111**, IIb. p. 1018—1023 (1902).
7) R. E. Schmidt und L. Gattermann, Ber. chem. Ges. **29**, 3. p. 2931—2943 (1896).
8) C. Grebe, Zs. f. physik. Chem. **10**. p. 673—698 (1892).
9) J. Formánek, Zs. f. Farben- und Textil-Chemie. **2**. Heft 24 (1903).
10) J. Formánek, Zs. f. Farben- und Textil-Chemie. 1. Heft 7, 8, 9 (1902).
11) F. Kehrmann, Ber. chem. Ges. **32**, 3. p. 2601—2611 (1899).

Diaminophenazthioniumchlorid absorbirt nach demselben von 513 an.

Dianisidin. Grebe[1]) zeichnet die Spectra der schwefelsauren Lösung einiger Combinationen, nämlich: mit 2 α-Naphtolsulfosauren Na = Benzoazurin G; mit naphthionsaurem Na und α-naphtolsulfosaurem Na = Azoviolett; mit 2 methyl-β-naphtylaminsulfosaurem Na-Heliotrop. Alle absorbiren nur lange Wellen bis etwa D.

Diastase schwächt nach Hartley[2]) nur die kurzen Wellenlängen.

Diazobenzol. Vogel[3]) untersucht Azofarbstoffe und findet: Diazobenzol combinirt mit β-Naphtolsulfosäure B, gebunden an Na, zeigt Bänder bei 522 und b ⅔ F; mit β-Naphtolsulfosäure S liegen die Streifen bei 5265 und b ⅗ F; mit β-Naphtolsulfosäure R bei 528 und b ½ F. Diese Angaben beziehen sich auf Lösungen in Schwefelsäure. In Alcohol liegt bei der ersten Substanz der erste Streif bei 503, der zweite b ½ F; bei der zweiten ist nur ein Streif b bis F, bei der dritten E bis F vorhanden.

Diazobenzolchlorid. Bamberger und Bordt[4]) untersuchen einige Combinationen, wobei die Grenze der Absorption, die nach kürzeren Wellenlängen hin liegt, gemessen wurde. Sie fanden für diese Grenze: Diazobenzolchlorid combinirt mit: α-Naphtylamin: 5576, mit Tetrahydro-α-Naphtylamin 5385, mit α-Naphtol 5316, mit Tetrahydro-α-Naphtol 1929.

Diazobenzolsulfosäure wurde von denselben untersucht. Combinirt mit α-Naphtyalmin liegt die Grenze bei 5313, mit Tetrahydro-α-Naphtylamin bei 5082. Das Natronsalz mit α-Naphtol giebt sie bei 5622, mit Tetrahydro-α-Naphtol bei 5056, mit α-Naphtylamin bei 5698, mit Tetrahydro-α-Naphtylamin bei 5323.

Diazoresorufin hat nach Lubarsch[5]) zwei Absorptionsstreifen: der erste beginnt mit scharfer Grenze kurz vor D, hat sein Maximum bei D ¼ E; das zweite Maximum liegt bei E bis b, von F ⅓ G an wächst wieder die Absorption. Nach Eder[6]) liegen die Streifen bei 589 und 514.

Diazotoluol. Vogel[3]) untersucht Combinationen von o- und p-Diazotoluol. Das Na-Salz von o-Diazotoluol mit β-Naphtolsulfosäure B giebt 2 Bänder: 5325 und b ⅗ F; mit β-Napthولsulfosäure S bei 5365 und b ½ F, mit β-Naphtholsulfosäure R bei 538-539 und b ⅖ F. Dies bezieht sich auf Lösung in Schwefelsäure; in Alcohol ist die Lage: 510 und b F ⅕, 523 und b ⅗ F, 530 und b ⅔ F. Die Combinationen von p-Diazotoluol mit den 3 Säuren geben in Schwefelsäure Bänder: 536 und b ½ F, 5105 und b ⅖ F, 512-513 und b ⅖ F; in Alcohol: 512 und dicht hinter F, 527 und b ½ F, 533 und b ⅗ F.

1) C. Grebe, Zs. f. physik. Chem. 10. p. 673-698 (1892).
2) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. 51. p. 58-61 (1887).
3) H. W. Vogel, Berl. Ber. 1887. p. 715-722.
4) E. Bamberger und F. Bordt, Ber. chem. Ges. 22. p. 625-634 (1889).
5) O. Lubarsch, Pogg. Ann. 153. p. 420-440 (1874).
6) J. M. Eder, Wien. Ber. 94, II. p. 75-91 (1886).

Dibenzoylmethan absorbirt nach Hartley, Dobbie und Lander[1]) in dickerer Schicht von 3810 an. Bei Verdünnung erscheinen zwei Bänder, 3271—2812 und 2581—2322, welche sich allmählich zusammenziehen auf 3183—2886 und 2565—2322.

Dibenzylessigäther ist im Ultraroth von Abney und Festing[2]) untersucht. Sie finden folgende Linien (L) und Bänder (B) mit beigefügter Intensität, die von 0 bis 1 wächst: L 867 (½), B 867—873 (0—½), B 873—885 (1), B 885—887 (½—0), L 903, B 913—912 (0—½—0), B 968—1102 (0—1), 1020 (1), 1040 (1), 1102 (1). Siehe Tafel III.

Dibromamidoindigo in Schwefelsäure zeigt nach Krüss und Oeconomides[3]) ein Band bei 5900—5802.

Dibromanthracen hat nach Krüss[4]) in Schwefelsäure drei Bänder: 6081, 5662, 5380.

Dibromchinizarin zeigt nach Liebermann und Riiber[5]) in Schwefelsäure blaue Farbe und zwei Bänder, wie Chinizarin, aber stark nach Roth verschoben; Monobromchinizarin habe auch zwei Bänder in mittlerer Lage. Wellenlängen sind nicht gegeben.

Dibromdinitrofluoresceïn in wässriger Lösung hat nach Krüss[6]) ein Band bei 5020. Durch Alkali wird das Spectrum nicht geändert. In Alcohol sieht man zwei Bänder 5150 und 1851, mit Kalilauge nur eines 5123. Das Kalisalz giebt nach Formánek[7]) in Wasser ein Band bei 5168.

Dibromfluoresceïn zeigt nach Krüss[6]) in Wasser 5024, mit Kalilauge 5018; in Alcohol 5064 und 4767, mit Kalilauge nur 5091.

Dibromindigo hat nach Krüss und Oeconomides[3]) in Chloroform ein Band 6285—6230.

Dibromresorcinbenzeïn absorbirt nach Cohn[8]) in Schwefelsäure Blau und Violett. In ammoniakalischem Alcohol ist bei starker Verdünnung ein Band im Grün sichtbar.

Dichloranthracen absorbirt nach Hagenbach[9]) nur das violette Ende. Dasselbe findet Krüss[4]) für die Lösung in Chloroform, während in Schwefelsäure zwei Bänder bei 6072 und 5656 auftreten.

Dichlorbenzol hat nach Russell und Lapraik[10]) Absorption bei 715—708, 611—609.

1) W. N. Hartley, J. J. Dobbie and A. Lander, Trans. chem. soc. **79**. p. 848—863 (1901).
2) W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Trans. **172**, III. p. 887—918 (1881).
3) G. Krüss und S. Oeconomides, Ber. chem. Ges. **16**. p. 2051—2056 (1883).
4) G. Krüss, Zs. f. physik. Chem. **2**. p. 312—337 (1888).
5) C. Liebermann und C. N. Riiber, Ber. chem. Ges. **33**. 2. p. 1658—1661 (1900).
6) G. Krüss, Ber. chem. Ges. **18**. p. 1426—1433 (1885).
7) J. Formánek, Zs. f. Farben- und Textil-Chemie. **2**. Heft 7. S. 9 (1902).
8) G. Cohn, J. f. pract. Chem. **156**. p. 384—410 (1893).
9) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 65—89, 232—257, 375—405, 508—538 (1872).
10) W. J. Russell and W. Lapraik, J. chem. soc. **39**. p. 168—173 (1881).

Dichloreosin = Dichlortetrabromfluorescein. Das Kalisalz hat nach Le Royer[1] in wässriger Lösung zwei Bänder, gerade vor E und vor F. Siehe Tetrabromdichlorfluoresceïn.

Dichlorfluoresceïn zeigt nach demselben ein Band bei E $^1/_2$ F.

Dichlorfluoresceïnmononatrium = Aureosin, giebt nach Vogel[2]) Bänder bei 500—490 und bei F $^1/_3$ G.

Dichlorpararosanilin in Alcohol hat nach Heumann und Heidlberg[3]) zwei Absorptionsstreifen zwischen D und E, ähnlich wie Fuchsin, nur mehr nach Roth hin gelegen.

Dichlorthiodiphenylamin hat in concentrirter Schwefelsäure nach Unger und Hofmann[4]) ein breites Absorptionsband, Maximum 569, daneben ein schwächeres.

Didymsalze siehe Kap. IV.

Digitalin zeigt nach Hock[5]) fest oder in Salzsäure einen Streif auf F, dann Absorption von F $^1/_2$ G an. In Schwefelsäure sind zwei Bänder, E—b und bei F vorhanden; mit ein paar Tropfen Salzsäure werden diese Bänder schwächer, es tritt ein drittes bei D auf. Andere Reactionen von Poehl bespricht Vogel[2]). — Im Ultraviolett absorbirt Digitalin nach Hartley[6]) von etwa 360 an. Tinctur von Digitalis untersucht Bridge[7]); er sieht offenbar das Chlorophyllspectrum.

Dihydrobenzol = Cyclohexadien, zeigt nach Baeyer[8]) in Alcohol mit Schwefelsäure sehr characteristische Absorption, zwei starke Bänder in Gelb und Grün, ein schwaches im Blau.

Dihydroxybenzole sind von Hartley[9]) untersucht. Die Meta-Verbindung lässt durch bis 2885, die Ortho-Verbindung bis 2912, die Para-Verbindung bis 3173.

Dijodfluoresceïn = Pyrosin, hat nach Vogel[2]) in Wasser einen Streif auf b, ein zweiter ist undeutlich. In Alcohol liegt der erste Streif bei 530, für einen zweiten ist die Lage nicht angegeben. In saurer Lösung haben die Streifen etwas kleinere Wellenlänge als b und F.

Diketohexamethylen. Nach Hartley und Dobbie[10]) ist kein Band sichtbar, sondern continuirliche Absorption beginnt bei 3087.

Dimethylalizarin giebt nach Niementowski[11]) in Ammoniak dasselbe

1) A. Le Royer, Liebigs Ann. **238.** p. 350—361 (1887).
2) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse . . . Berlin 1889.
3) K. Heumann und Th. Heidlberg, Ber. chem. Ges. **19.** p. 1989—1993 (1886).
4) O. Unger und K. A. Hofmann, Ber. chem. Ges. **29.** II. p. 1362—1368 (1896).
5) C. Hock, C. R. **93.** p. 849—851 (1881).
6) W. N. Hartley, Phil. Trans. **176.** p. 471—521 (1885).
7) H. G. Bridge, Monthly micr. J. **6.** p. 221—225 (1871).
8) A. Baeyer, Ber. chem. Ges. **26.** p. 229—231 (1893).
9) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **53.** p. 641—662 (1888).
10) W. N. Hartley und J. J. Dobbie, Trans. chem. soc. **73.** p. 598—606 (1898).
11) St Niementowski, Ber. chem. Ges. **33.** 2. p. 1629—1636 (1900).

Spectrum, wie Alizarin. In verdünnter alcoholischer Lösung mit einem Tropfen Kalilauge ist die Farbe blau, die Bänder scheinen gegen Alizarin etwas nach Violett verschoben zu sein. In Schwefelsäure ist die Farbe blutroth, ein Band zwischen b und F ist gegen das entsprechende von Alizarin nach Roth verschoben.

Dimethylamidoazobenzol absorbirt nach Landauer[1]) in Alcohol von etwa G an; mit Salzsäure treten Bänder D 1/3 E bis E und E bis etwas nach F auf, und Endabsorption von G an.

Dimethylamidoazobenzolsulfosäure absorbirt nach demselben in Wasser von F 1/2 G an. Mit Salzsäure entstehen Bänder D 1/4 E bis E und E bis F.

Dimethylamidochinoxazon löst sich nach Möhlau[2]) in Wasser mit rothvioletter Farbe, in Alcohol carmoisinroth, in Aether rosenroth, in Benzol orange. In Alcohol liegt ein Absorptionsband an der Grenze von Orange und Gelb.

Dimethylamidodibromdiphenazon absorbirt nach Möhlau und Uhlmann[3]) im Roth bis D 1/4 E, das Maximum liegt auf C.

Dimethylamidodiphenazon = Phenolblau, absorbirt nach denselben von A bis D 1/2 E, Maximum auf D.

Dimethylamidophenonaphtazon = α-Naphtolblau, absorbirt nach denselben von vor B bis E, Maximum dicht hinter D.

Dimethylamidophenonaphtoxazinchlorhydrat = Methylnilblau, absorbirt nach denselben von B 1/2 C bis D 1/2 E, mit zwei Maximis bei C 1/6 D und D 1/4 E.

Dimethylamidophenonaphtoxazon absorbirt von C 1/2 D—F mit zwei Maximis bei D 2/5 E und E 1/2 F. Das Sulfat absorbirt von B 1/2 C bis kurz vor E; drei Maxima sind sichtbar bei C 1/4 D, D, D 2/3 E.

Dimethylamin absorbirt nach Hartley und Huntington[4]) continuirlich von etwa 260 $\mu\mu$ an.

Dimethylanilin hat nach Abney und Festing[5]) Linien und Bänder mit den in Klammer beigefügten Intensitäten, welche von 0 bis 1 wachsen: L 867 (3/4), B 867—871 (1/4), B 871—887 (1—0), B 907—930 (0—1/4—0), B 972—995 (0—1—0), B 1040—1061 (0—1), B 1061—1075 (1), B 1075—1097 (1/2), B 1097—1105 (1—1/2), 1118—1132 (1/2—1). Siehe Tafel III.

Dimethylanthrachryson hat nach Cahn[6]) in Schwefelsäure zwei Bänder: bei D 2/5 E und kurz hinter b.

Dimethylanthraflavinsäure. Kostanecki und Niementowski[7]) geben

1) J. Landauer, Ber. chem. Ges. **14**. p. 391—394 (1881).
2) R. Möhlau und K. Uhlmann, Liebigs Ann. **289**. p. 90—130 (1896).
3) R. Möhlau, Ber. chem. Ges. **18**. p. 2138—2141 (1885).
4) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans **170**, I. p. 257—274 (1879).
5) W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Trans. **172**, III. p. 887—918 (1881).
6) E. L. Cahn, Ber. chem. Ges. **19**. p. 755—757 (1886).
7) St. v. Kostaneki und St Niementowski, Ber. chem. Ges. **18**. p. 2138—2141 (1885).

eine kleine Zeichnung für die Lösung in Schwefelsäure. Danach liegt ein schärferes Band bei b ½ F, ein sehr unscharfes zwischen F und G. Die alcoholische Lösung absorbire nur den blauen Theil des Spectrums. Nach einer Zeichnung von Liebermann und v. Kostanecki[1]) liegen beide Bänder bei etwas längeren Wellen.

Dimethylanthragallol. Für das Spectrum der Lösung in Schwefelsäure geben Liebermann und v. Kostanecki[1]) eine Zeichnung; Krüss[2]) misst die Banden: 5443, 5034.

Dimethylanthrarufin. Nach Krüss[2]) sind in Schwefelsäure Bänder bei 5694 und 5208. v. Kostanecki und Niementowski[3]), sowie Liebermann und v. Kostanecki[1]) geben Zeichnungen mit 3 Bändern bei D ½ E, auf b und auf F.

Dimethyl-m-Benzdioxyanthrachinon zeigt nach denselben ein breites Band von D ⅓ E bis F ½ G, Maximum zwischen b und F.

Dimethylchinizarin 5-8 giebt nach Niementowski[4]) in Schwefelsäure rosarothe Lösung mit zwei Absorptionsstreifen.

Dimethyldiäthyldibenzyltriamidotriphenylcarbinoldisulfosaures Na lässt nach Lemoult[5]) nur einen Streifen Lichtes bei D hindurch.

Dimethyldiäthylthioninchlorid giebt nach Althausse und Krüss[6]) in Alcohol Bänder bei 6552 und 6054. — Bremer[7]) misst für den ersten Streif in Wasser 6722. Die Base selbst giebt nach Bremer als ersten Streif in Alcohol 6599, in Chloroform 6589, in CS_2 6685.

Dimethyldiamidochinoxazon. Nach Möhlau[8]) zeigt die Lösung in Alcohol einen Absorptionsstreif im Gelb, Maximum D ½ E. In Eisessig wird Roth, Orange und drei Viertel von Gelb, in Salzsäure alles von Gelb an absorbirt. Die Lösung in Schwefelsäure ist blauviolett, zeigt zwei Streifen, einen im Gelb, einen schwächeren bei F.

Dimethyl-diamidotriphenylcarbinolchlorid giebt nach Formánek[9]) ein Band 5870.

Dimethyl-dibenzyl-diamidotriphenylcarbinoltrisulfosäure, Na-Salz = Lichtgrün SF bläulich, giebt nach Formánek[9]) ein Band bei 6278.

Dimethylhystazarin 6-7 giebt nach Niementowski[4]) in Kalilauge zwei Bänder auf D und C.

p-Dimethyllignonblau hat nach Liebermann und Flatau[10]) in Chloroform zwei Bänder „seitlich der D-Linie" (?).

1) C. Liebermann und St. v. Kostanecki, Ber. chem. Ges. 19. p. 2327—2332 (1886).
2) G. Krüss, Zs. f. physik. Chem. 2. p. 312—337 (1888).
3) St. v. Kostanecki und St. Niementowski, Ber. chem. Ges. 18. p. 2138—2141 (1885).
4) St. Niementowski, Ber. chem. Ges. 33, 2. p. 1629—1636 (1900).
5) P. Lemoult, C. R. 132. p. 784—787 (1901).
6) M. Althausse und G. Krüss, Ber. chem. Ges. 22. p. 2065—2070 (1889).
7) H. Bremer, Dissert. Erlangen 1890.
8) R. Möhlau, Ber. chem. Ges. 25, 1. p. 1055—1066 (1892).
9) J. Formánek, Zs. f. Farben- und Textil-Chemie. 2. Heft 21 (1903).
10) C. Liebermann und J. Flatau, Ber. chem. Ges. 30, 3. p. 234—242 (1897).

Dimethylpyrazin 2:5 hat nach Hartley[1]) ein Band 3263—2314, welches sich bei Verdünnung auf 2806—2620 beschränkt. Siehe Fig. 11.

Dimethyltetraoxyanthrachinon giebt nach Krüss[2]) in Schwefelsäure vier Bänder: 6353, 6178, 5824, 5403.

Dimethylthionin, asym. Nach Bremer[3]) liegt in wässriger Lösung der erste Streif bei 6446, in Alcohol bei 6311. Nach Althausse und Krüss[4]) zeigt das Hydrochlorid 3 Bänder: 6168, 5951, 5760. Das Jodwasserstoffsaure symmetr. Dimethylthionin giebt dasselbe Spectrum.

Dinitro-α-naphtol siehe Martinsgelb.

Dinitro-α-naphtolmonosulfosäure absorbirt die kürzeren Wellenlängen. Photometrische Messungen machen Grünbaum[5]) und Manning[6]).

Dinitrophenol; das Na- und K-Salz sind von Ewan[7]) untersucht.

Dinitroresorcinbenzeïn giebt nach Cohn[8]) in Alcohol drei Bänder: im Grün, Grünblau und im Violett.

Dioxyalizarinblau = Tetraoxyanthrachinolinchinon, hat nach Schmidt und Gattermann[9]) in Schwefelsäure zwei scharfe Absorptionsstreifen im Roth und Orange, die Lösung ist grün, während der Dampf veilchenblau ist. Graebe und Philips[10]) sehen drei Bänder: etwa 656—630, 606—592, sehr schwach 546—510.

Dioxyanthrachinone; die Spectra derselben besprechen Liebermann und v. Kostanecki[11]).

α-, γ-Dioxychinolin = γ-Oxycarbostyril, zeigt nach Friedländer und Weinberg[12]) in Chloroform ein dem Indigoblau sehr ähnliches Spectrum.

Diphenylamingrün hat nach Meldola[13]) zwei Bänder: A bis B und D bis F mit Maximum bei E.

Diphenyldiisoindolazodibromphenol in Wasser absorbirt nach Möhlau[14]) von E an alle kürzeren Wellen.

Diphenyldiisoindolazotribrombenzol in Alcohol absorbirt nach demselben von Grün bis Violett.

---

1) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **77**. p. 839—845 (1900).
2) G. Krüss, Zs. f. physik. Chem. **2**. p. 312—337 (1888).
3) H. Bremer, Dissert. Erlangen 1890.
4) M. Althausse und G. Krüss, Ber. chem. Ges. **22**. p. 2065—2070 (1889).
5) F. Grünbaum, Drudes Ann. **12**. p. 1004—1011 (1903).
6) G. L. Manning, Dissert. Berlin 1900.
7) Th. Ewan, Proc. Roy. Soc. **57**. p. 117—161 (1894).
8) G. Cohn, J. f. pract. Chem. **156**. p. 384—410 (1893).
9) R. E. Schmidt und L. Gattermann, J. f. pract. Chem. (2) **44**. p. 103—109 (1891).
10) C. Graebe und A. Philips, Liebigs Ann. **276**. p. 21—35 (1893).
11) C. Liebermann und St. v. Kostanecki, Ber. chem. Ges. **19**. p. 2327—2332 (1886). Liebigs Ann. **240**. p. 245—304 (1887).
12) P. Friedländer und A. Weinberg, Ber. chem. Ges. **15**. p. 2679—2685 (1882).
13) R. Meldola, J. chem. soc. **41**. p. 187—201 (1882).
14) R. Möhlau, Ber. chem. Ges. **15**. p. 2490—2497 (1882).

Dipyridin beginnt nach Hartley[1]) bei 3245 schwach zu absorbiren, hat ein Band 2568—2310.

Drachenblut, das Harz von Calamus draco, hat nach Haerlin[2]) ein Absorptionsband zwischen C und D.

E.

Ebonit siehe p. 388.

Echtgelb extra ist nach Buss[3]) ein Gemenge der Natronsalze von Amidoazobenzoldisulfosäure und etwas Amidoazobenzolmonosulfosäure. Es zeigt in Wasser ein Band 425—365, in Alcohol 420—375, in Schwefelsäure 440—380, bei Zusatz von Wasser 535—480. Formánek[4]) sieht nur die Endabsorption im Blau, bei Zusatz von Salpetersäure das Band, Maximum in Wasser 490, in Alcohol 497.

Echtroth zeigt in Gelatine nach Eder[5]) Absorption bei 490 (?). Nach Formánek[4]) liegt der Streif in Wasser bei 5045, in Alcohol bei 5091.

Eigelbfarbstoff, Luteïn, von Kühne Ontochrin genannt, ist vielfach untersucht. Ich gebe nur die Messungen von Kühne[6]): der ätherische Extract aus Eigelb zeigt: 494—469, Maximum 478; 459—437, Maximum 445; 434—421 schwach; Absorption von 402 an. Fettfreies Eigelb in Aether zeigt: 489—465, Maximum 471; 465—436, Maximum 447; von 436 an. Dasselbe in Schwefelkohlenstoff: 526—493, Maximum 500; 489—463, Maximum 470; von 430 an.

Eisensalze siehe § 311.

Elaterin in Schwefelsäure + Salzsäure hat nach Vogel[7]) ein Band b $\frac{1}{2}$ F, dann wachsende Absorption.

Eisessig. Coblentz[8]) findet einen Absorptionsstreif bei 1.1 μ. Abney und Festing[9]) finden Linien und Bänder mit der in Klammer beigefügten Intensität, welche von 0 bis 1 wächst: B 887—900 (0—1—$\frac{1}{4}$), B 900—907 ($\frac{1}{4}$), B 907—913 (0—1—0), L 930 ($\frac{1}{2}$), B 930—949 (0—$\frac{1}{2}$—0), L 949 ($\frac{1}{2}$), B 966—985 (0—1—$\frac{1}{2}$), B 985—1010 ($\frac{1}{2}$), B 1010—1024 ($\frac{1}{2}$—1). Siehe Tafel II.

Emodin. Eine kleine Zeichnung geben Liebermann und v. Kostanecki[10]) mit Bändern bei F $\frac{1}{2}$ b und auf E. Krüss[11]) sieht in Schwefelsäure Bänder

1) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **47.** p. 685—757 (1885).
2) J. Haerlin, Pogg. Ann. **118.** p. 70—78 (1863).
3) O. Buss, Dissert. Bern 1896.
4) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis . . . Berlin 1900.
5) J. Eder, Wien. Ber. **92.** II. p. 1346—1372 (1885).
6) W. Kühne, Unters. d. physiol. Instit. Heidelberg. I p. 341—369 (1878).
7) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse . . . Berlin 1889.
8) W. W. Coblentz, Physic. Rev. **17.** p. 51—59 (1903).
9) W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Trans. **172.** III p. 887—918 (1881).
10) C. Liebermann und St. v. Kostanecki, Ber. chem. Ges. **19.** p. 2327—2332 (1886).
11) G. Krüss, Zs. f. physik. Chem. **2.** p. 312—337 (1888).

bei 6807, 6262, Absorption von 580 an. Beim Verdünnen verschwinden die ersten Bänder, dann erscheinen 5109 und 5001.

Eosine. Man nennt so Substitutionsproducte des Fluoresceïn, die durch Einführung von Halogenen statt Wasserstoff in den Resorcinrest oder den Phtalsäurerest des Fluoresceïns entstehen. Die Alkalisalze dieser sämmtlichen Substitutionsproducte werden Eosinfarbstoffe genannt. Speziell Eosin nennt man Tetrabromfluoresceïnkalium oder das Natriumsalz; man unterscheidet dies als Eosin gelbstich von dem Tetrajodfluoresceïnkalium, dem Eosin blaustich, oder Erythrosin oder Jodeosin. In zahlreichen Publicationen ist nicht näher angegeben, welchen Stoff der Autor eigentlich unter Händen gehabt hat. Es soll hier nur das gewöhnliche Eosin, das Tetrabromfluoresceïnkalium besprochen werden. H. W. Vogel[1]) findet in Alcohol ein Band von D ½ E bis F ½ G, welches bei Verdünnung zwei Maxima auf E (527) und ein schärferes auf F (486) zeigt. In Amylalcohol sind die Streifen erheblich nach Roth verschoben, der erste liegt dann bei D ⅔ E. E. Vogel[2]) giebt für den ersten Streif in Alcohol 522, in Wasser 510, falls die 4 Atome Br im Phtalsäurerest substituirt sind, dagegen 522 resp. 5175, wenn die Substitution im Resorcinrest stattgefunden hat. Bremer[3]) misst die Streifen in Alcohol bei 5361 und 4966 ohne Angabe der Art des Eosin. Eder[4]) findet in Wasser 522, in Alcohol 529, in Gelatine 530 für den ersten Streif. Acworth[5]) in Gelatine 532 und 492, Messerschmidt[6]) in Gelatine 536, in Glycerin 520, in Wasser 517. Katz[7]) misst wieder beide Streifen: in Wasser 520 und 4845, in Alcohol 5305 und 494, in Terpentinöl 542 und 514. Krüss[8]) giebt für das Kaliumsalz in Alcohol: 5251 und 4914, für Salze der anderen Alkalien und alkalischen Erden durchschnittlich 5251 und 4915, für die Salze der Schwermetalle 5215 und 4890. In Wasser liegt das erste Band beim Kaliumsalz bei 5159, bei den Salzen der Alkalien und alkalischen Erden zwischen 5167 und 5159, bei den Salzen der Schwermetalle zwischen 5113 und 5068. Knoblauch[9]) findet für das Na-Salz in concentrirter wässriger Lösung 527—513 und 499—490. Bei Verdünnung verschwindet der zweite Streif allmählich und es wird ein schwächerer bei 490—479 sichtbar. Das K-Salz zeigt die gleichen Spectralerscheinungen; Knoblauch beschreibt auch die Salze mit Ag, Al und Cu, die von den Alkali-

1) H. W. Vogel, Berl. Ber. 1878, p. 409—431; Ber. chem. Ges. 11. p. 913—920, 1363—1371 (1878); Practische Spectralanalyse . . . Berlin 1889.

2) E. Vogel, Wiedem. Ann. 43. p. 449—472 (1891).

3) H. Bremer, Dissert. Erlangen 1890.

4) J. M. Eder, Wien. Ber. 92. II. p. 1346—1372 (1885).

5) J. J. Acworth, Wiedem. Ann. 42. p. 371—406 (1891).

6) J. B. Messerschmidt, Wiedem. Ann. 25. p. 655—678 (1885).

7) G. J. Katz, Dissert. Erlangen 1898.

8) G. Krüss, Zs. f. physik. Chem. 2. p. 312—337 (1888) und Ber. chem. Ges. 18. p. 1426—1433 (1885).

9) O. Knoblauch, Wiedem. Ann. 43. p. 738—783 (1891).

salzen abweichen. Dass Ostwald[1] für die verdünnte wässrige Lösung aller Eosinsalze das gleiche Spectrum findet, ist schon früher (§ 81) besprochen. — Claes[2]) erhält für Eosin (ohne Angabe der Zusammensetzung) in Wasser 5196, in Alcohol 5308, in Terpentinöl 5404, in Nitrobenzol 5470 in Schwefelkohlenstoff 5411. Formánek[3]) giebt eine grosse Zahl von Eosinen verschiedener Herkunft. Sie zeigen meist in Wasser 5175 und 4829, in Aethylalcohol 5297 und 4919, in Amylalcohol 5363 und 1978. Weitere Angaben findet man bei Lepel[4]), Schütze[5]). Zu erwähnen wäre noch, dass Buss[6]) keine Absorption im Ultraviolett, Donath[7]) keine im Ultraroth findet. — Für Metallverbindungen des Eosin macht Boehlendorff[8]) noch Angaben. Eosincadmium in Wasser giebt ein Band etwa 527—508, Maximum 511; in Alcohol sind zwei Bänder bei etwa 527 und 493. Eosinzink in Wasser: 515 und 487, in Alcohol 515 und 492. Eosinaluminium in Wasser 539 und 486; Eosinblei in Wasser: 515 und 493; Eosinnickel in Wasser 514 und 485.

Erbium siehe § 340.

Eriocyanin (Geigy) giebt nach Formánek[9]) in Wasser ein Band 6138, in Alcohol 6053.

Erythrosin oder Tetrajodfluoresceïnkalium oder Eosin blaustich. H. W. Vogel[10]) findet für den Hauptstreif in Alcohol 535, E. Vogel[11]) 530, in Wasser 523. Eder[12]) giebt in Wasser 522, in Alcohol 529, in Gelatine 540, Acworth[13]) in Gelatine 532. Zahlreiche Sorten untersucht Formánek[3]); die beiden Bänder liegen durchschnittlich: in Wasser 521 und 489, in Aethylalcohol 535 und 496, in Amylalcohol 542 und 503. Durch Salpetersäure wird die alcoholische Lösung gelb, man sieht dann: 520, 484, 453, von denen der mittlere am stärksten ist.

Erythroxyanthrachinon zeigt nach Krüss[14]) in Chloroform Bänder bei 5701, 5229, 4950, in Aether 5701, 5159, 4950, in Schwefelsäure nur 5516. Die Carbonsäure zeigt in Aether kein Band.

Eserin giebt nach Ferreira de Silva[15]) in rauchender Salpetersäure einen

1) W. Ostwald, Zs. f. physik. Chem. **9**. p. 579—602 (1892).
2) F. Claes, Wiedem. Ann. **3**. p. 389—414 (1878).
3) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis . . . Berlin 1900.
4) F. v. Lepel, Ber. chem. Ges. **11**. p. 1146—1151 (1878).
5) M. Schütze, Zs. f. physik. Chem. **9**. p. 109—136 (1892).
6) O. Buss, Dissert. Bern 1896.
7) B. Donath, Wiedem. Ann. **58**. p. 608—661 (1896).
8) W. Boehlendorff, Dissert. Erlangen 1890.
9) J. Formánek, Zs. f. Farben- und Textil-Chemie. **2**. Heft 21 (1903).
10) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse . . . Berlin 1889.
11) E. Vogel, Wiedem. Ann. **43**. p. 449—472 (1891).
12) J. M. Eder, Wien. Ber. **92**. II. p. 1346—1372 (1885).
13) J. J. Acworth, Wiedem. Ann. **42**. p. 371—406 (1891).
14) G. Krüss, Zs. f. physik. Chem. **2**. p. 312—337 (1888) und Ber. chem. Ges. **18**. p. 1426—1433 (1885).
15) Ferreira de Silva, C. R. **117**. p. 330—331 (1893).

grünen Farbstoff. Die Lösung in verdünnter Salpetersäure oder Alcohol zeigt einen Streifen 688—670, einen sehr schwachen im Orange, einen breiten unscharfen zwischen 418 und 400.

Essigsäure giebt nach Schönn[1]) Bänder bei etwa 635 und 610. Russell und Lapraik[2]) finden ein Band etwa 615—610, Spring[3]) bei 6147. Nach Hartley und Huntington[4]) beginnt die Absorption im Ultraviolett bei etwa 270.

Eucalyptol hat nach Coblentz[5]) im Ultraroth ein Band bei 2.90 μ.

F.

Fast red = β-Naphtol-azonaphtylsulfosäure, lässt nach Hartley[6]) in dicker Schicht nur 719—632 durch. Bei Verdünnung erscheint ein Band 586—380 und Endabsorption von 346 an, die sich weiter auf 441—439 und Endabsorption von 257 an beschränken. Siehe Fig. 82.

Fernambukholz oder Brasilholz von Caesalpina crista und brasiliensis und anderen Arten, auch Rothholz genannt, enthält Brasilin, aus dem sich der Farbstoff bildet. Siehe Brasilin.

Fisetin, der Farbstoff aus Gelbholz, Fiset- oder Fustic-Holz (Rhus cotinus), wird auch Fustin genannt. Schmidt[7]) giebt an, eine alcoholische Lösung mit Aetzkali zeige wenig characteristische Absorption, starke dunkelgrüne Fluorescenz; Thudichum[8]) spricht von einem Absorptionsstreif. Siehe auch Preisser[9]).

Flavopurpurin. Nach Rosenstiehl[10]) sind Bänder bei 607, 552, wachsende Absorption von 527 an. Krüss[11]) sieht in Natronlauge: 6015 und 5583, in verdünnter Schwefelsäure 5362, 4946, sehr schwach 4649. Eine Zeichnung geben Liebermann und v. Kostanecki.[12])

Flavopurpurin-Diäthyläther zeigt nach Krüss[11]) Bänder bei 5123 und 5015.

Flavopurpurin-Triäthyläther zeigt nach Krüss[11]) Bänder bei 5353, 4985, 4684.

Fluoranilin hat nach Hagenbach[13]) Bänder bei etwa 560, 516 und Absorption der kürzeren Wellen.

1) L. Schönn, Wiedem. Ann. **6**. p. 267—270 (1878).
2) W. J. Russell und W. Lapraik, Nat. **22**. p. 368—370 (1880), J. chem. soc. **39**. p. 168—173 (1881).
3) W. Spring, Bull. acc. Belg. (3) **33**. p. 165—195 (1896).
4) W. N. Hartley und A. K. Huntington, Phil. Trans. **170**, I. p. 257—274 (1879).
5) W. W. Coblentz, Astrophys. J. **20** p. 207—223 (1904).
6) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **51**. p. 153—202 (1887).
7) Jac. Schmidt, Ber. chem. Ges. **19**. p. 1734—1749 (1886).
8) J. L. W. Thudichum, Proc. Roy. Soc. **17**. p. 253—256 (1869).
9) F. Preisser, J. f. pract. Chem. **32**. p. 129—164 (1844).
10) A. Rosenstiehl, Bull. soc. industr. de Mulhouse. **49**. p. 499—524 (1879).
11) G. Krüss, Zs. f. physik. Chem. **18**. p. 559—562 (1895).
12) C. Liebermann und St. v. Kostanecki, Ber. chem. Ges. **19**. p. 2327—2332 (1886).
13) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 65—89, 232—257, 375—405, 508—538 (1872).

Fluoresceïn = Resorcin-Phtaleïn. Es liegen eine Menge Angaben vor, von welchen ich nur einige nenne: nach Hagenbach[1]) erhält man in Alcohol ein Band 520—422, bei Verdünnung 505—484. Messerschmidt[2]) findet in Wasser + Ammoniak: 555, in Alcohol + Ammoniak: 497, Eder[3]) in Alcohol 499, in Wasser 488, in Gelatine 499. Acworth[4]) findet in Gelatine 485. H. W. Vogel[5]) giebt in Wasser (immer unter Zusatz eines Alkali) 496, in Alcohol 500; Krüss[6]) 494 und 4808, E. Vogel[7]) 491 und 500. Ohne Alkali findet Krüss in Alcohol 4884. Abweichend davon giebt Formánek[8]) in Wasser 4829 und 4515, mit Ammoniak 4912 und 4589, in Alcohol 453 und 427, mit Ammoniak 500 und 4667. Formánek hat offenbar irgend ein Derivat gehabt. Donath[9]) findet keine Absorption im Ultraroth.

Fluorindin hat nach Witt[10]) ein merkwürdiges Absorptionsspectrum, welches ich aber nirgends beschrieben finde.

Fluorit siehe § 276.

Fuchsin oder Rosanilin-Hydrochlorid ist ein ausserordentlich oft untersuchter Körper, so dass ich nur einige Angaben hier machen will. Kundt[11]) hat wohl zuerst bemerkt, dass der Streif zwischen D und F nicht einfach, sondern doppelt ist. Vogel[12]) giebt für die Lösung in Alcohol die Bänder bei 555 stark, b $^1/_4$ F schwach. In Wasser liegt das Maximum bei 535, von E an langsamer Abfall, kein zweites Maximum. Fest zeigt das Fuchsin nur ein breites Band D $^1/_2$ E bis kurz hinter F, Maximum bei b $^1/_2$ F. Girard und Pabst[13]) geben D $^3/_4$ E bis E $^1/_4$ F, Acworth[4]) in Gelatine 583—540, Maximum 560, Macagno[14]) 5775—5425 mit dem dunkelsten Theil von 5625—5490. Krüss[15]) beschreibt das Spectrum folgendermaassen: ein Band liegt bei 5704—5182; dann nimmt die Absorption mit einer kleinen Ausnahme bei 485 beständig ab, bis sie von 4296 an wieder zu wachsen beginnt. Nach Pflüger[16]) liegt das Band beim festen Fuchsin zwischen 650 und 450. Bremer[17]) findet in Alcohol 5564. Weitere An-

1) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 65—89, 232—257, 375—405, 508—538 (1872).
2) J. B. Messerschmidt, Wiedem. Ann. **25**. p. 655—678 (1885).
3) J. M. Eder, Wien. Ber. **92**, II. p. 1346—1372 (1885).
4) J. J. Acworth, Wiedem. Ann. **42**. p. 371—406 (1891).
5) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse . . . Berlin 1889.
6) G. Krüss, Zs. f. physik. Chem. **2**. p. 312—337 (1888).
7) E. Vogel, Wiedem. Ann. **43**. p. 449—472 (1891).
8) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis . . . Berlin 1900.
9) B. Donath, Wiedem. Ann. **58**. p. 608—661 (1896).
10) O. N. Witt, Ber. chem. Ges. **20**. p. 1538—1541 (1887).
11) A. Kundt, Pogg. Ann. **145**. p. 67—80, 164—166 (1871).
12) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse . . . Berlin 1889.
13) Ch. Girard et Pabst, C. R. **101**. p. 157—160 (1885).
14) J. Macagno, Chem. News. **43**. p. 169—170 (1881).
15) G. Krüss, Ber. chem. Ges. **15**. p. 1243—1249 (1882).
16) A. Pflüger, Wiedem. Ann. **56**. p. 412—432 (1895).
17) H. Bremer, Dissert. Erlangen 1890.

gaben finden sich bei Ketteler und Pulfrich[1]), Katz[2]), Stöckl[3]), Hasterlik[4]), Vierordt[5]), Uffelmann[6]) u. s. w. Formánek[7]) giebt in Wasser 5153 und 487, in Aethylalcohol 5536 und 5015, in Amylalcohol 5569 und 5053. Buss[8]) hebt gegen Vogel hervor, dass auch in wässriger Lösung zwei Maxima vorhanden seien; ferner findet er von 370 an wachsende Absorption. Genauer hat Hartley[9]) das Ultraviolett für alcoholische Lösung untersucht. Er findet im Sichtbaren ein Band, das in dicker Schicht von 624—399 reicht, sich allmählich bis auf 562 bis 519 zusammenzieht. Im Ultraviolett ist ein viel schwächeres Band 310—271, welches sich bis auf 300—286 zusammenzieht, dann verschwindet. Siehe Fig. 72. Das erste Band soll noch bei einer Verdünnung 1:500000 sichtbar sein.[10])

Im Ultraroth findet Coblentz[11]) Bänder bei 3.5, 6.5, 8.2 μ.

Als Säurefuchsin bezeichnet man die Sulfosäure des Rosanilins; der Stoff wird auch Rubin genannt; siehe unter Rubin.

Fumarsäure schwächt nach Magini[12]) die kürzeren Wellen von etwa 300 an, absorbirt vollständig von 2382 an.

Furfuraldehyd absorbirt nach Hartley und Dobbie[13]) nur continuirlich, in dicker Schicht von 3723 an.

Furfuramid verhält sich ebenso, absorbirt aber schon von 4212 an.

Furfuran beginnt erst bei 2748 zu absorbiren.

Furfurancarbonsäure oder Pyromucinsäure beginnt bei 2881 continuirlich zu absorbiren.

Furfurol mit Schwefelsäure liefert nach Uffelmann[14]) ein Band bei b.

Fustin, siehe Fisetin.

G.

Galleïn giebt nach Vogel[15]) in Wasser einen Schatten zwischen D und F, nach Formánek[7]) zwei Bänder 541 und 497, in Alcohol 530 und 493. Zusatz von Ammoniak macht die Farbe in Wasser roth, dann ist nur ein Streif 542 vorhanden, in Alcohol roth mit 552.

1) E. Ketteler und C. Pulfrich, Wiedem. Ann. **15.** p. 337—378 (1882).
2) G. J. Katz, Dissert. Erlangen 1898.
3) K. Stöckl, Dissert. München 1900.
4) A. Hasterlick, Dissert. Erlangen 1889.
5) K. Vierordt, Die Anwendung des Spectralapparates ... Tübingen 1873.
6) J. Uffelmann, Arch. f. Hygiene **1.** p. 442—490, **2.** p. 196—222 (1883).
7) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis ... Berlin 1900.
8) O. Buss, Dissert. Bern 1898.
9) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **51.** p. 153—202 (1887).
10) C. Liebermann, Ber. chem. Ges. **10.** p. 866 (1877).
11) W. W. Coblentz, Physic. Rev. **16.** p. 119—122 (1903).
12) R. Magini, Physik. Zs. **5.** p. 69—71 (1904).
13) W. N. Hartley and J. J. Dobbie, Trans. chem. soc. **73.** p. 598—606 (1898).
14) J. Uffelmann, Arch. f. Hygiene **4.** p. 229—240 (1886).
15) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse ... Berlin 1889.

Gelatine. Chardonnet[1]) giebt fälschlich an, Gelatine absorbire schon von G an, lasse chemisch wirkende Strahlen gar nicht durch. Soret[2]) findet stärkere Absorption von 227 an. Hartley[3]) findet, eine etwa 0,05 mm dicke Schicht wirke schon bei 231 merklich. Endlich hat Schumann[4]) eingehende Untersuchungen gemacht, welche zeigen, dass bis 257 die Absorption sehr gering ist, dann schnell wächst.

Gentianaviolett RR + Ammoniak zeigt nach Eder[5]) in Gelatine einen Streif 599.

Geraniumöl absorbirt nach Hartley und Huntington[6]) von etwa 268 an.

Glas siehe § 269—273.

Glimmer siehe p. 387.

Globulin hat nach Soret[2]) einen Absorptionsstreif bei etwa 290.

Glucose absorbirt nach Soret[2]) von etwa 222 an, nach Hartley[3]) von 215 an.

Glycerin siehe § 291.

Gnoscopin hat dasselbe Spectrum wie Narcotin, d. h. [7]) ein Absorptionsband von 325—275, welches sich bei Verdünnung auf 318—288 zusammenzieht.

Granat zeigt nach Vogel[8]) zwei Absorptionsstreifen: bei D nach E hin, und zwischen E und F. In orientalischem Granat[9]) werden 3 Streifen gesehen bei 580—570, bei 533 und bei 500. Brun[10]) giebt an: 582—567 sehr stark, 531—518 schwach und unscharf, 518—506 sehr schwach. Er meint, die Bänder stammen von Mn her.

Guajacharz in Alcohol absorbirt nach Stokes[11]) das Ultraviolett sehr stark, nach Hagenbach[12]) auch die blaue Hälfte des sichtbaren Spectrums.

Guineagrün hat nach Formánek[13]) in Wasser ein Band 6220, in Alcohol 6273.

Gummigut oder Cambodgiagelb, Harz von Garcinia morella, absorbirt nach Zopf[14]) continuirlich die kürzeren Wellen. Ebenso äussert sich Vogel[8]); nach Sorby[15]) beginnt die Absorption etwa bei 500, wird stark bei 475.

1) E. de Chardonnet, C. R. **23.** p. 406—408 (1881).
2) J. J. Soret, Arch. sc. phys. et nat. (3) **10.** p. 429—494 (1883).
3) W. N. Hartley, J. chem. soc. **51.** p. 58—61 (1887).
4) V. Schumann, Photogr. Rundschau 1890, Heft 3, ibid. 1892; Wien. Ber. **102.** IIa. p. 415—475 (1893).
5) J. M. Eder, Wien. Ber. **92**, II. p. 1346—1372 (1885).
6) W. N. Hartley und A. K. Huntington, Proc. Roy. Soc. **31.** p. 1—26 (1880).
7) W. N. Hartley, Phil. Thil. Trans. **176.** p. 471—521 (1885); J. J. Dobbie and A. Lauder, Trans. chem. soc. **83.** p. 598—628 (1903).
8) H. W. Vogel, Ber. chem. Ges. **10.** p. 373—375 (1877).
9) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse . . . Berlin 1889.
10) A. Brun, Arch. sc. phys. et nat. (3) **28.** p. 410—412 (1892).
11) G. G. Stokes, Phil. Trans. 1852, II. p. 463—562 (1852).
12) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146.** p. 65—89, 232—257, 375—405, 508—538 (1872).
13) J. Formánek, Zs. f. Farben- und Textil-Chemie, **2.** Heft 21 (1903); siehe auch: Spectralanalytischer Nachweis . . . Berlin 1900.
14) W. Zopf, Botan. Zs. **47.** p. 53—61, 69—81, 85—92 (1889).
15) H. C. Sorby, Quart. J. micr. Sc. **9.** p. 358—383 (1869).

H.

Harnsäure giebt nach Soret[1]) zwei Absorptionsbänder, bei 287 und zwischen 243 und 232. Hartley[2]) spricht von einem äusserst starken Bande.

Heidelbeere, Vaccinium Myrtillus; der Saft wird zur Färbung des Weines benutzt, und daher ist das Spectrum oft untersucht. Nach Vogel[3]) zeigt frischer Saft ein Band mit Maximum auf b, Absorption von F ½ G an. Mit Ammoniak erhält man ein Band auf D, von da an langsam wachsende Absorption, mit Alaun und etwas Ammoniak ein Band von etwa 600 bis E. — Hasterlik[4]) sieht in reinem Saft continuirliche Absorption von D an, bei Zusatz von Salzsäure ein Band auf D ⅓ E bis F, Absorption von F ½ G an, bei Zusatz von Ammoniak ein Band auf D, Absorption von b an. Müller[5]) findet Absorption bis C und von D an. Säurezusatz ändert wenig, mit Alkali wird Alles bis F absorbirt. Andere Angaben finden sich bei Uffelmann.[6])

Helianthin = Natronsalz der Dimethylamidoazobenzolsulfosäure, hat nach Hartley[2]) ein Band 551—346, welches sich bei Verdünnung zusammenzieht bis 459—407. Dabei wird noch ein zweites Band 270—256 sichtbar, welches aber eher verschwindet. Siehe Fig. 81.

Hemimellitsäure ist nach Agafanoff[7]) im Ultraviolett dichroitisch.

Heptan absorbirt nach Hartley und Huntington[8]) continuirlich von etwa 340 an.

Hesperidin absorbirt nach Hartley und Huntington[9]) continuirlich von etwa 257 an.

Hexaäthyltriamidotriphenylcarbinolchlorhydrat lässt nach Lemoult[10]) nur einen Lichtstreifen in der Nähe von D durch.

Hexachlorbenzol zeigt nur continuirliche Absorption im äussersten Ultraviolett nach Hartley[11]).

Hexamethylen absorbirt nach Hartley und Dobbie[12]) continuirlich von etwa 255 an.

Hexamethylpararosanilinchlorhydrat = Krystallviolett, zeigt nach

1) J. L. Soret, Arch. sc. phys. et nat. (3) **10.** p. 429—491 (1883).
2) W. H. Hartley, Trans. chem. soc. **51.** p. 153—202 (1887).
3) H. W. Vogel, Ber. chem. Ges. **8.** p. 1246—1251 (1875); ibid. **21.** p. 1746—1753 (1888); Practische Spectralanalyse . . . Berlin 1889.
4) A. Hasterlik, Dissert. Erlangen 1889.
5) N. J. C. Müller, Pringsheim. Jahrb. f. wiss. Bot. **20.** p. p. 78—105 (1888).
6) J. Uffelmann, Arch. f. Hygiene. **1.** p. 442—490, **2.** p. 196—222 (1883, 1884).
7) V. Agafanoff, Arch. sc. phys. et nat. (4) **2.** p. 349—361 (1896).
8) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans. **170.** I. p. 257—274 (1879).
9) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Proc. Roy. Soc. **31.** p. 1—25 (1880).
10) P. Lemoult, C. R. **132.** p. 784—787 (1901).
11) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **39.** p. 153—168 (1881).
12) W. N. Hartley and J. J. Dobbie, Trans. chem. soc. **77.** p. 846—850 (1900).

Formánek[1]) Absorptionsstreifen bei 593 und 511. Katz[2]) giebt in Wasser 587 und 547, in Alcohol 604 und 532, in Chloroform 624 und 526.

Hexan absorbirt nach Hartley und Huntington[3]) von etwa 315 an. Im Ultraroth hat Julius[4]) untersucht: er findet einen schwachen Streif bei 2.30 μ, einen starken (76%) bei 3.45, den stärksten (90%) bei 8.5. Dann folgen noch einige schwächere mit unsicheren Wellenlängen bei 12.3, 14.5, 15.4.

Hexyljodid ist im Ultraroth von Abney und Festing[5]) untersucht. Sie finden Linien und Bänder mit den in Klammern beigefügten Intensitäten, wobei 0 die schwächste, 1 die grösste Absorption bedeutet: L 748 (1/2), L 867 (1/2), L 886 (1/2), B 900—907 (0—3/4), L 907 (1), L 915 (1), B 915 966 (3/4—0), L 947 (3/4), L 1020 (1/2), B 1020 1061 (0 1/2), L 1040 (3/4), B 1066 (1), B 1087 (1), B 1135 (1), B 1165 (1). Siehe Tafel I.

Hippursäure absorbirt nach Soret[6]) von etwa 2571 an. Nach Hartley und Huntington[3]) beginnt die Absorption bei etwa 280, weicht mit Verdünnung in Wasser sehr langsam zurück, schneidet aber noch bei Verdünnung 1 : 100000 alle Wellen unter etwa 250 ab.

Hofmanns Violett = Trimethylrosanilin auch Methylviolett (siehe dort) giebt nach Vogel[7]) einen starken Absorptionsstreif von D bis E, einen schwachen von b bis F. Nach Hartley[8]) wird in dicker Schicht alles von 719 an absorbirt. Bei Verdünnung erscheint ein Band 670 399, welches sich allmählich zusammenzieht auf 639 474: dann erscheint ein zweites Band 324 274, endlich ein drittes 269 231. Bei weiterer Verdünnung verschwindet zuerst das mittlere, nachdem es die Lage 310 287 angenommen hat, dann das letzte bei 253 243, endlich das erste bei 598—574. Siehe Fig. 72.

Hollunderöl absorbirt nach Hartley und Huntington[9]) continuirlich schwach von etwa 274 an, stark von etwa 240 an.

Holmiumsalze siehe § 341.

Hydrastin zeigt nach Dobbie und Lauder[10]) ein Band 3282 2615, welches sich bei Verdünnung auf 3142 2832 zusammenzieht, dann verschwindet. Siehe Fig. 60.

Hydrastinin giebt nach denselben drei Bänder: 3997 3459 und 3177—2749. Bei Verdünnung verschwindet das erste, dann tritt das dritte bei 2615 2431 auf. Es bleibt am längsten bestehen. Siehe Fig. 61.

1) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis . . . Berlin 1900.
2) G. J. Katz, Dissert. Erlangen 1898.
3) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans. **170**, I. p. 257—274 (1879).
4) W. H. Julius, Verh. k. Akad. v. Wet. Amsterdam. 1892, I.
5) W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Trans. **172**, III. p. 887—918 (1881).
6) J. L. Soret, Arch. sc. phys. et nat. (3) **10**. p. 429 494 (1883).
7) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse . . . Berlin 1889.
8) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **51**. p. 153 202 (1887).
9) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Proc. Roy. Soc. **31**. p. 1 25 (1880).
10) J. J. Dobbie and A. Lauder, Trans. chem. soc. **83**. p. 605—625 (1903).

Hydrochinon hat nach Soret[1]) ein Band bei 287, absorbirt dann von 232 an. Hartley[2]) findet bei genauerer Untersuchung ein breites Band von 3171—2568, welches sich bei Verdünnung auf 2976—2863 zusammenzieht; dann ist noch Absorption von etwa 230 an vorhanden. Siehe Fig. 39.

Hydroxylaminhydrochlorid ist im Ultraviolett sehr durchsichtig, zeigt keine Bänder nach Hartley und Dobbie.[3])

Hyoscyamin absorbirt nach Hartley[4]) continuirlich von etwa 270 an.
Die Tinctur von Hyoscyamus niger, Bilsenkraut, ist von Bridge[5]) untersucht. Er findet in einem zweijährigen Präparat Absorption bei 665—640, 615—590, 544—530, 500, von 474 an. In einem einjährigen Präparat fehlten die drei mittleren Bänder. Es ist wohl das Spectrum von Chlorophyll.

Hystazarin giebt nach Schöller[6]) in Schwefelsäure nur einseitige Absorption das Blau. In verdünnter Natronlauge wird Rothgelb und Violett absorbirt, bei weiterer Verdünnung treten Bänder bei 6198 und 5874 hervor. Ganz dieselben Angaben macht Krüss[7]).

Niementowski[8]) findet, dass Di-methyl-hystazarin in Kalilauge Bänder auf C und D gebe, fast identisch mit denen des Hystazarin.

Hypoxanthin = Sarcin, hat nach Soret[1]) ein Absorptionsband bei 250, ist sonst im Ultraviolett sehr durchsichtig.

J.

Japaconitin in Alcohol giebt nach Hartley[9]) ein Absorptionsband 2799—2614.

Imidothiodiphenylimid, Chlorzinksalz des —. Bernthsen[10]) giebt eine Zeichnung des Absorptionsspectrums, nach welcher Absorption bis 620, dann zwei Bänder bei 605 und 560 vorhanden sind.

Indamin 6R giebt nach Formánek[11]) in Wasser ein breites Band bei 545, in Alcohol zwei Bänder: 551 und 513.

Indigo hat der practischen Wichtigkeit des Stoffes wegen sehr vielfache Untersuchung erfahren. Die ersten Angaben macht wohl Müller[12]), dann folgen Brewster[13]) und Haerlin[14]), welcher ein Band B bis b zeichnet.

1) J. L. Soret, Arch. sc. phys. et nat. (3) **10.** p. 429—494 (1883).
2) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **53.** p. 641—663 (1888).
3) W. N. Hartley and J. J. Dobbie, Trans. chem. soc. **77.** p. 318—327 (1900).
4) W. N. Hartley, Phil. Trans. **176.** p. 471—521 (1885).
5) H. G. Bridge, Monthly micr. J. **6.** p. 224—225 (1871).
6) A. Schöller, Ber. chem. Ges. **21.** p. 2503—2505 (1888).
7) G. Krüss, Zs. f. physik. Chem. **18.** p. 559—562 (1895).
8) St. Niementowski, Ber. chem. Ges. **33.** 2. p. 1629—1636 (1900).
9) W. N. Hartley, Phil. Trans. **176.** p. 471—521 (1885).
10) A. Bernthsen, Liebigs Ann. **230.** p. 73—211 (1885).
11) J. Formánek, Zs. f. Farben- und Textil-Chemie. **2.** Heft 19 (1903).
12) J. Müller, Pogg. Ann. **72.** p. 76—81 (1847).
13) D. Brewster, Phil. Mag. (4) **24.** p. 441—447 (1862).
14) J. Haerlin, Pogg. Ann. **118.** p. 70—78 (1863).

Wartha[1]) findet: während die Lösungen von Indigo im Allgemeinen blau sind, ist die in siedendem Paraffin oder Petroleum roth, ebenso ist der Indigodampf roth. Dann hat sich Vogel[2]) wiederholt mit Indigo beschäftigt und Zeichnungen gegeben. In heissem Amylalcohol soll der Streif bei 630 scharf beginnen, von 590 bis 570 langsam abnehmen. In englischer Schwefelsäure ist zweiseitige Absorption, kein Band, vorhanden. Festes Indigo zeige im Grün und Blaugrün die grösste Durchlässigkeit Indigodampf einen breiten Schatten von D bis F, Maximum bei 540. Krüss und Oeconomides[3]) finden das Absorptionsmaximum in Chloroform bei 6048, in Schwefelsäure bei 6051, während Macagno[4]) das Band von 6705 bis 5362 sieht mit maximaler Absorption von 6550 bis 6267. Schotten[5]) giebt das Band in Schwefelsäure bei 643—616. — Weitere Angaben findet man bei Gänge[6]), Pulfrich[7]), Pitcher.[8]) Nach Vorländer und Schubert[9]) lässt das 1·2·5-disulfosaure Natrium des Indigo Roth zwischen B und C fast ungeschwächt hindurch, während das 1·2·4-Salz den grössten Theil des Roth absorbirt.

Indigokarbonsäure löst sich nach Löw[10]) in Alkalien mit blaugrüner Farbe und zeigt den Indigostreifen nach Roth verschoben. Genauere Angaben macht Krüss[11]): in concentrirter Schwefelsäure ist Roth stark absorbirt, Blau schwach, dazwischen keine Absorption. In Ammoniak liegt das Absorptionsmaximum bei 6487, in Natronlauge bei 6479, in Kalilauge bei 6499.

Indigotin zeigt nach Vogel[12]) in Wasser dasselbe Spectrum wie Indigo in Amylalcohol. Nach Formánek[13]) liegt in Wasser das Band bei 6145, nach Eder[14]) zwischen 692 und 502, Maximum 615.

Indipurpurin ist nach Schunck und Marchlewski[15]) wohl identisch mit Indirubin. Beide zeigen ein Band im Gelb und Grün.

Indophenole. Eine grosse Anzahl derselben werden von Camichel und Bayrac[16]) untersucht. Alle sollen nur einen schmalen Streif im Roth und

1) V. Wartha, Ber. chem. Ges. **4**. p. 334—335 (1871).
2) H. W. Vogel, Ber. chem. Ges. **9**. p. 588—590 (1876); ibid. **11**. p. 913—920, 1363—1371 (1878); Berl. Ber. 1878. p. 409—431; Practische Spectralanalyse . . . Berlin 1889.
3) G. Krüss und S. Oeconomides, Ber. chem. Ges. **16**. p. 2051—2056 (1883).
4) H. Macagno, Chem. News. **43**. p. 202—203 (1881).
5) C. Schotten, Ber. chem. Ges. **24**. p. 1366—1373 (1891).
6) C. Gänge, Ber. chem. Ges. **9**. p. 1611—1616 (1876).
7) C. Pulfrich, Zs. f. Krystallogr. **6**. p. 142—159 (1882).
8) F. B. Pitcher, Americ. J. (3) **36**. p. 332—336 (1888).
9) D. Vorländer und Ph. Schubert, Ber. chem. Ges. **34**, 2. p. 1860—1863 (1901).
10) W. Löw, Ber. chem. Ges. **18**. p. 947—951 (1885).
11) G. Krüss, Ber. chem. Ges. **18**. p. 1426—1433 (1885).
12) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse . . . Berlin 1889.
13) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis . . . Berlin 1900.
14) J. M. Eder, Wien. Ber. **111**. IIb. p. 1018—1023 (1902).
15) E. Schunck und L. Marchlewski, Ber. chem. Ges. **28**, 1. p. 539—547 (1895).
16) P. Bayrac et Ch. Camichel, C. R. **122**. p. 193—195 (1896); ibid. **132**. p. 338—340, 485—487, 882—885 (1901).

einen breiten von Grün bis Violett durchlassen. Die Mitte des rothen Streifs verschiebt sich mit der Concentration, wenn man aber moleculare Mengen nimmt, so soll er für alle Indophenole an derselben Stelle liegen. Lemoult[1]) widerspricht diesen Angaben.

Indoxylazobenzolsulfosaures Kalium giebt nach Heumann und Bachofen[2]) eine gelbe Lösung, die von E an Alles absorbirt. Bei Zusatz einer Spur Natronlauge wird sie roth, absorbirt von D an; bei Verdünnung tritt ein Band von E bis F auf.

Invertase ist von Hartley[3]) untersucht, sie absorbirt nur die kürzesten Wellen von etwa 240 an.

Jod siehe § 226.

Jodbenzol zeigt nach Pauer[4]) in Lösung nur continuirliche Absorption von etwa 298 an, als Dampf aber zwei Linien bei 2625 und 2605, continuirliche Absorption von etwa 232 an.

Jodgrün in Alcohol zeigt nach Vogel[5]) zwei Bänder: ein stärkeres bei etwa 612, ein schwächeres kurz vor D, dann wachsende Absorption von G an. Damit stimmt eine Zeichnung von Schütze[6]) überein. Acworth[7]) giebt für mit Jodgrün gefärbte Gelatine die Maxima bei 638 und 589. Buss[8]) findet, dass die Endabsorption von Vogel ein Band 415—385 sei, worauf die Substanz wieder durchlässig wird. Hartley giebt vier Absorptionsbänder: 719—490, 455—361 erscheinen bei stärkerer Concentration. Bei Verdünnung werden sie: 694—545, 431—410, dann erscheinen noch 324—286 und 256—235. Das erste Band bleibt am längsten bestehen, zuletzt in der Lage 660—620. Siehe Fig. 72.

Jodmonochlorid siehe p. 366.

Iridiumammoniumchlorid giebt nach Vogel[5]) in concentrirter Lösung ein Band auf D, einseitige Absorption des Blau. Bei Verdünnung verschwindet das Band, dafür werden zwei andere, zwischen E und F und auf G, sichtbar.

Isatin ist von Hartley und Dobbie[9]) untersucht: In dicker Schicht ist continuirliche Absorption von 5263 an vorhanden. Bei Verdünnung löst sich ein Band 5263—3612 ab, welches sich allmählich auf 4800—3612 zusammenzieht; ferner erscheint ein zweites Band 3136—2718, das bis auf 3086—2748 zusammenschrumpft. Siehe Fig. 43.

Isatinblau in Eisessig zeigt nach Schotten[10]) ein Band 655—628 mit

1) P. Lemoult, C. R. 132. p. 142—145 (1901).
2) K. Heumann und F. Bachofen, Ber. chem. Ges. 26. p. 225—229 (1893).
3) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. 51. p. 58—61 (1887).
4) J. Pauer, Wiedem. Ann. 61. p. 363—379 (1896).
5) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse . . . Berlin 1889.
6) M. Schütze, Zs. f. physik. Chem. 9. p. 109—136 (1892).
7) J. J. Acworth, Wiedem. Ann. 42. p. 371—406 (1891).
8) O. Buss, Dissert. Bern 1896.
9) W. N. Hartley and J. J. Dobbie, Trans. chem. soc. 75. p. 640—661 (1899).
10) C. Schotten, Ber. chem. Ges. 24. p. 1366—1373 (1891).

scharfer Grenze nach Roth. Bei längerem Stehen an Luft tritt durch Zersetzung des Farbstoffes noch ein neuer Streif 589—580 auf.

Isatinchlorid, isomer mit Indigotin, hat nach Schunck und Marchlewski[1]) das Spectrum von Indirubin.

Isoanthraflavinsäure hat nach Liebermann und v. Kostanecki[2]) zwei Absorptionsstreifen: bei D ½ E und bei b ½ F. Krüss[3]) giebt für die Lösung in Schwefelsäure 5397 und 4936.

Isoanthraflavinsäure-diäthyläther zeigt nach Krüss[4]) Bänder bei 5051 und 4923.

Isobuttersäure absorbirt nach Hartley und Huntington[5]) continuirlich von etwa 274 an. Im Ultraroth finden Abney und Festing[6]) zahlreiche Linien und Bänder. Die in Klammer beigefügte Intensität wächst von 0 bis 1: L 893 (1), B 900—913 (½), B 913—917 (1), B 917—930 (½), L 1020 (¾), B 1010, B 1067, B 1085, B 1135, B 1020—1075 (½), B 1075—1103 (½—1), 1103. Siehe Tafel II.

Isobutylacetat absorbirt nach Hartley und Huntington[5]) von etwa 290 an.

Isobutylalcohol hat nach Julius[7]) einen starken Absorptionsstreif bei 1.3 μ; er fällt ab bis 11.5 μ, dann wächst wieder die Absorption, wird von etwa 16 μ an vollständig. Wesentlich abweichend sind die Angaben von Iklé[8]). Nach ihm beträgt die Absorption bei 0.87 μ 2%, steigt bis etwa 3.0 μ auf 100%, um von etwa 4 μ wieder etwas abzunehmen. Weitere Maxima liegen bei 1.815 (90%) und 6.1 (95%). Bei 6.88 werden nur 73% absorbirt, dann wächst wieder die Absorption. Abney und Festing[6]) finden zahlreiche Linien und Bänder; die in Klammer beigefügte Intensität wächst von 0 bis 1: B 711—718 (½), L 895, B 901—907 (0—½), B 913—922 (1), B 930—942 (1), B 949—966 (1), L 985 (1), L 1020 (1), B 1020—1036 (0—1), 1036 (1). Siehe Tafel I. Nach Spring[9]) ist im sichtbaren Spectrum ein Absorptionsstreif bei 6361, nach Hartley[10]) ist im Ultraviolett nur continuirliche Absorption vorhanden.

Isobutylbutyrat absorbirt nach Hartley und Huntington[5]) etwa von 270 an.

Isobutylformiat absorbirt nach Hartley und Huntington[5]) von etwa 250 an.

1) E. Schunck und L. Marchlewski, Ber. chem. Ges. **28**, I. p. 539—547 (1895).
2) C. Liebermann und St. v. Kostanecki. Ber. chem. Ges. **19**. p. 2327—2332 (1886).
3) G. Krüss, Zs. f. physik. Chem. **2**. p. 312—337 (1888).
4) G. Krüss, Zs. f. physik. Chem. **18**. p. 559—562 (1895).
5) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans. **170**, I. p. 257—274 (1879).
6) W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Trans. **172**, III. p. 887—918 (1881).
7) W. H. Julius, Verh. d. K. Ak. v. Wet. Amsterdam. 1892, I.
8) M. Iklé, Dissert. Berlin 1903.
9) W. Spring, Bull. acc. Belg. (3) **33**. p. 165—195 (1896).
10) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **39**. p. 153—168 (1881).

Isobutylnitrat absorbirt nach Soret und Rilliet[1]) stark von etwa 315 an.

Isobutylvalerianat absorbirt nach Hartley und Huntington[2]) von etwa 260 $\mu\mu$ an.

Isochinolinroth giebt nach Vogel[3]) in Alcohol zwei Bänder: bei D ½ E und b ½ F. Sie sind identisch mit denen des Chinolinroth, aber schwächer.

Isooctylalcohol absorbirt nach Hartley[4]) im Ultraviolett nur continuirlich.

Isophtalsäure absorbirt nach Magini[5]) continuirlich von etwa 250 an.

Isopren. Tilden[6]) theilt mit, Abney habe bei diesem Körper im Ultraroth Bänder gefunden, wie sie für aromatische Körper characteristisch sind; im Ultraviolett dagegen habe Hartley keine Bänder erhalten, sondern continuirliche Absorption, etwa wie bei Australin.

Isopropylalcohol zeigt nach Abney und Festing[7]) folgende Linien und Bänder, bei denen die von 0 bis 1 wachsende Intensität in Klammern beigefügt ist: L 710 (½), L 885 (½), B 907—922 (0—1—0), B 919—966 (0—1), L 985 (1), L 1040 (1), B 1040—1061 (0—1), 1061 (1). Nach Hartley[4]) finden sich im Ultraviolett keine Bänder.

Isopurpurin, ein Farbstoff aus Krapp, zeigt nach Rosenstiehl[8]) Bänder bei 625, 565, Endabsorption von 420 an. Nach Krüss[9]) sind in Schwefelsäure sichtbar: 5575, 5145, 4818.

Isopurpursäure oder Pikrocyaminsäure, Kalisalz der — zeigt nach Buss[10]) ein Band von E bis F, Absorption von 410 an.

Isorosindulin. Zwei verschiedene Isomere werden von Kehrmann und Nüesch[11]) untersucht. Das mit Nr. 15 bezeichnete Rosindulin absorbirt die kurzen Wellen mit scharfer Grenze von 503 an, das mit Nr. 14 bezeichnete mit wenig scharfer Grenze, die zwischen 508 und 498 liegt.

Isothioninhydrochlorid giebt nach Bernthsen[12]) ein Band bei 535.

Juniperusöl beginnt nach Hartley und Huntington[13]) bei 330 schwach zu absorbiren, stark bei etwa 274. Im Ultraroth findet Donath[14]) Bänder bei 1.69 μ und 2.2 μ, wie bei allen ätherischen Oelen. Puccianti[15]) sieht Bänder bei 1.7, 2.2 und 2.55 μ.

1) J. L. Soret et A. Rilliet, C. R. **89**. p. 747—749 (1879).
2) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans. **170**. I. p. 257—274 (1879).
3) A. W. Hofmann, Ber. chem. Ges. **20**. p. 1—20 (1887).
4) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **39**. p. 153—168 (1881).
5) R. Magini, Nuovo Cim. (5) **6**. p. 343—370 (1903).
6) W. A. Tilden, Chem. News. **46**. p. 120—121 (1882).
7) W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Trans. **172**, III. p. 887—918 (1881).
8) A. Rosenstiehl, Bull. soc. industr. de Mulhouse. **49**. p. 409—521 (1879).
9) G. Krüss, Zs. f. physik. Chem. **2**. p. 312—337 (1888).
10) O. Buss, Dissert. Bern 1898.
11) F. Kehrmann und P. Nüesch, Ber. chem. Ges. **34**, 2. p. 3099—3101 (1901).
12) A. Bernthsen, Liebigs Ann. **230**. p. 73—211 (1885).
13) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Proc. Roy. Soc. **31**. p. 1—26 (1880).
14) B. Donath, Wiedem. Ann. **58**. p. 608—661 (1896).
15) L. Puccianti, Nuovo Cim. (4) **11**. p. 241—278 (1900).

K.

Kalkspath siehe § 277.

Kamala, ein Farbstoff aus der Frucht von Rottlera tinctoria, absorbirt nach Smith[1]) bis 722 und von 571 an.

Kanariengelb giebt nach Valenta[2]) Bänder bei 430 und 366 $\mu\mu$.

Kamillenöl zeigt nach Brewster[3]) Absorption zwischen A und B. Sie wird wohl von beigemengtem Chlorophyll herstammen.

Kautschuk lässt nach Abney und Festing[4]) Licht zwischen 500 und 1000 $\mu\mu$ durch.

Kermesbeeren siehe Phytolacca.

Kerosin absorbirt nach Nutting[5]) nur schwach die kürzesten Wellen.

Kienruss in Terpentinöl hat nach Hagenbach[6]) Absorptionsbänder bei 507, 474, 440, Absorption des violetten Endes. Lubarsch[7]) sieht noch ein Band mehr.

Kirschenfarbstoff wird zum Verfälschen des Rothweins benutzt. Nach Vogel[8]) zeigt der Saft der sauren Kirsche continuirliche Absorption, die je nach der Concentration zwischen 630 und 590 beginnt. Mit einem Tropfen Weinsäure entsteht ein Band D $^2/_5$ E bis F $^1/_3$ G, dann wachsender Absorption. Sehr ausführlich behandelt v. Lepel[9]) verschiedene spectrale Reactionen des Kirschsaftes. Hasterlik[10]) zeichnet für frischen Kirschsaft continuirliche Absorption von etwa 610 an, bei Zusatz von Salzsäure ein Band D $^1/_3$ E bis F $^1/_3$ G, Absorption von F $^2/_3$ G an; bei Zusatz von Ammoniak Band D bis E, Absorption von F an. Müller[11]) sieht ein Band D—F, Schwächung bis ans Ende; mit Säure Absorption bis C, von C $^2/_3$ D an; mit Alkali Absorption bis D $^1/_3$ E, von b an.

Kohlenoxyd siehe p. 353 Anm. 5.

Kohlensäure siehe § 251.

Kohlenstofftetrachlorid giebt nach Julius[12]) im Ultraroth drei Absorptionsbänder bei 7.6 μ, 11.1, 16.3. — Iklé[13]) findet Absorptionsmaxima bei 4.42 μ (10 %), 5.01 (38 %), 5.1 (13 %), 6.12 (73 %), 7.8 (85 %). Im Ultraviolett finden Liveing und Dewar[14]) ein Absorptionsband von 3285 bis

1) C. M. Smith, Proc. Roy. Soc. Edinb. **17**. p. 121—127 (1890).
2) E. Valenta, Photogr. Corresp. 1903. p. 483; Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie, 3. Abth. p. 163—165.
3) D. Brewster, Rep. Brit. Ass. 1843. Not & Abstr. p. 8.
4) W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Mag. (5) **11**. p. 466—467 (1881).
5) P. G. Nutting, Physic. Rev. **13**. p. 193—202 (1901).
6) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 65—98, 232—257, 375—405, 508—538 (1872).
7) O. Lubarsch, Pogg. Ann. **153**. p. 420—440 (1874).
8) H. W. Vogel, Ber. chem. Ges. **8**. p. 1246—1251 (1875).
9) F. v. Lepel, Zs. f. anal. Chem. **19**. p. 24—44 (1880).
10) A. Hasterlik, Dissert. Erlangen 1889.
11) N. J. C. Müller, Pringsheim. Jahrb. f. wiss. Bot. **20**. p. 78—105 (1888).
12) W. H. Julius, Verh. k. Ak. v. Wet. Amsterdam. 1892, I.
13) M. Iklé, Dissert. Berlin 1903.
14) G. D. Liveing and J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **35**. p. 71—74 (1883).

3045 mit Maximum bei 318. Nach Hartley[1]) dagegen liegt im Ultraviolett kein Absorptionsband, nach Martens[2]) beginnt Absorption erst bei 219. Liveing und Dewar mögen also unreines Material gehabt haben.

Kreatinin. Nach Hartley[3]) beginnt Absorption bei 266 $\mu\mu$.

Kresorsellinsäure in Schwefelsäure erhitzt absorbirt nach Jacobsen und Wierss[4]) in dicker Schicht Alles bis auf Roth und Orange. Bei Verdünnung erscheinen zwei Absorptionsstreifen im Grün.

Krystallviolett zeigt nach Eder[5]) in Gelatine einen Absorptionsstreif bei 599. Nach Formánek[6]) ist in Wasser neben dem Hauptstreif 5933 noch ein schwächerer bei 5413 vorhanden. In Aethylalcohol liegen die Bänder bei 5933 und 5473, in Amylalcohol bei 5916 und 5493.

Kümmelöl absorbirt nach Hartley und Huntington[7]) im Ultraviolett stark von etwa 266 an.

L.

Laccainsäure absorbirt nach Schmidt[8]) in concentrirter Schwefelsäure in dicker Schicht von etwa 608 an. Bei Verdünnung werden drei Bänder sichtbar: D ⅔ E, E ½ b, F. In Kalilauge ist das Spectrum nahezu unverändert und identisch mit dem der Carminsäure in Kalilauge.

Lacmus oder Lackmus, Farbstoff aus verschiedenen Flechten, namentlich Lecanora und Rocella tinctoria. Es finden sich zahlreiche aber wenig genaue Angaben. Die älteren, meist kleine Zeichnungen, stammen von Müller[9]), Gladstone[10]), Brewster[11]), Haerlin[12]), Miller.[13]) Bridge[14]) findet in alcoholischer Lösung zwei Bänder: 635—580, 550—510. Hagenbach[15]) sieht in Alcohol: 622—609—560—529, 520—497—486, 430—409—? In Wasser sei die Absorption stärker, es zeigen sich 651—520, 520—486; bei Verdünnung zieht sich das erste Band auf 639—563 zusammen, spaltet sich dabei in zwei, indem bei 597 Licht durchgelassen wird. Lubarsch[16]) sieht auch zwei Bänder. Palmer[17]) sieht nur ein Band in neutraler und

1) W. N. Hartley, J. chem. soc. **39**. p. 153—168 (1881).
2) F. F. Martens, Verh. Phys. Ges. **4**. p. 138—166 (1902).
3) W. N. Hartley, Proc. Roy. Soc. **43**. p. 529—534 (1888).
4) O. Jacobson und F. Wierss, Ber. chem. Ges. **16**. p. 1956—1962 (1883)
5) J. M. Eder, Wien. Ber. **92**, II. p. 1346—1372 (1885).
6) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis . . . Berlin 1900.
7) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Proc. Roy. Soc. **31**. p. 1—25 (1880).
8) R. E. Schmidt, Ber. chem. Ges. **20**. p. 1285—1303 (1887).
9) J. Müller, Pogg. Ann. **72**. p. 76—81 (1847).
10) J. H. Gladstone, Quart. J. chem. soc. **10**. p. 79—91 (1858).
11) D. Brewster, Phil. Mag. (4) **24**. p. 441—447 (1862).
12) J. Haerlin, Pogg. Ann. **118**. p. 70—78 (1863).
13) W. A. Miller, Phil. Trans. **152**, I. p. 861—887 (1863).
14) H. G. Bridge, Monthly micr. J. **6**. p. 224—225 (1871).
15) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 65—98, 232—257, 375—405, 508—538 (1872).
16) O. Lubarsch, Pogg. Ann. **153**. p. 420—440 (1874).
17) T. Palmer, Monthly micr. J. **17**. p. 225—235 (1877).

alkalischer Lösung, Mitte im ersten Fall 5655, im zweiten 5700, Ende 5090 resp. 5190. In saurer Lösung beginnt die Absorption bei 571, wird vollständig von 535 an. Pitcher[1]) hat eine Zeichnung, nach welcher in neutraler Lösung ein starker Streif kurz vor D, ein zweiter bei F 1/6 G liegt. In alkalischer Lösung ist der erste Streif breiter, Maximum bei C 2/3 D. In saurer Lösung ist er äusserst schwach bei D, während der zweite jetzt viel stärker ist. Endlich findet Müller[2]) ein Band D F, aber auch die weiteren kurzen Wellen sind stark geschwächt. – Auch bei Smyth[3]) findet man eine Zeichnung.

Laudanin absorbirt nach Dobbie und Lauder[4]) in dicker Schicht von 300 an. Bei Verdünnung erscheint ein Band 2982 -2615 und Absorption von 250 an. Das Band zieht sich auf 2957 2737 zusammen, die Endabsorption weicht allmählich zurück.

Laudanosin giebt nach denselben ein sehr ähnliches Spectrum, das Band liegt bei 2982 2615, bei Verdünnung 2951—2749.

Lavendelöl absorbirt nach Hartley und Huntington[5]) continuirlich von etwa 257 an. Nach Donath[6]) liegen im Ultraroth Bänder bei 1.69 μ und 2.2 μ.

Leucin absorbirt nach Soret[7]) continuirlich von etwa 250 an.

Lichtgrün S. F. bläulich, das Na-Salz von Dimethyl-dibenzyl-diamidotriphenylkarbinoltrisulfosäure giebt nach Formánek[8]) ein Band bei 6278.

Ligroin. Spring[9]) untersucht verschiedene Sorten mit Siedepunkten zwischen 35° und 85°. Er findet immer zwei Absorptionsbänder, die bei etwa 649 und 636 liegen, bei dem mit höchstem Siedepunkt bei 655 und 611.

Ligustrum vulgare, auch Rainweide genannt, hat schwarze Beeren, deren Saft zum Fälschen des Weins benutzt wird. Nach Vogel[10]) zeigt der Saft schwache Absorption von 630 an mit zwei Maximis auf D und F. Mit Ammoniak erhält man ein Band C bis D, dann wachsende Absorption. Auch Uffelmann[11]) beschreibt das Spectrum.

Limaholz = Rothholz, Brasilholz.

Linaloeöl absorbirt nach Hartley und Huntington[5]) continuirlich im Ultraviolett.

Logwood = Campechenholz, siehe Blauholz.

1) F. B. Pitcher, Americ. J. (3) **36**. p. 332—336 (1888).
2) N. J. C. Müller, Pringsheim. Jahrb. f. wiss. Bot. **20**. p. 78 105 (1888).
3) C. P. Smyth, Trans. Roy. Soc. Edinb. **28**, III. p. 779 813 (1879).
4) J. J. Dobbie and A. Lauder, Trans. chem. soc. **83**. p. 626—628 (1903).
5) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Proc. Roy. Soc. **31**. p. 1 26 (1880).
6) B. Donath, Wiedem. Ann. **58**. p. 608 661 (1896).
7) J. L. Soret, Arch. sc. phys. et nat. (3) **10**. p. 429 494 (1883).
8) J. Formánek, Zs. f. Farben- und Textil-Chemie. **2**. Heft 24 (1903).
9) W. Spring, Bull. acc. Belg. (3) **31**. p. 246 -256 und (3) **33**. p. 165—195 (1896).
10) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse . . . Berlin 1889.
11) J. Uffelmann, Arch. f. Hygiene. **1**. p. 111 199, **2**. p. 196—222 (1883, 1884).

Lokansäure. Die wasserlöslichen Verbindungen absorbiren nach Kayser[1]) Gelb und Gelbgrün. Lokaonsäureverbindungen absorbiren Roth und Gelb. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium entsteht eine blutrothe Lösung, welche zwei starke Absorptionstreifen im Grün zeigt.

Lorbeeröl zeigt nach Hartley und Huntington[2]) ein starkes Absorptionsband bei 271, wahrscheinlich von Eugenol herstammend.

Luteïn siehe den nächsten Band.

Luteolïn, nach Chevreuil der gelbe Farbstoff des Wau, des Krautes von Reseda luteola, absorbirt nach Thudichum[3]) continuirlich das Blau und Violett.

M.

Magdalaroth = Naphtalinroth. Ketteler und Pulfrich[4]) bestimmen Absorptionsmaxima bei 567 und 530, Acworth[5]) in Gelatine 565—528, Maximum 512. Böhlendorff[6]) findet nur ein Band 595—451, ebenso Eder[7]), der dessen Maximum in Alcohol bei 569, in Wasser bei 518, in Gelatine bei 532 angiebt. Hagenbach[8]) erhält drei Bänder, bei 570, 520 und hinter H_2 (393). Müller[9]) wieder findet nur ein Band von D bis F. Ausführlicher bespricht Vogel[10]) den Farbstoff: in Alcohol seien zwei Bänder vorhanden, D $^1/_3$ E und auf E, in Wasser nur einer D bis F, Maximum auf E. Fest giebt der Farbstoff Bänder auf D und D $^1/_3$ E. Wenn Papier oder Wolle damit gefärbt ist, sieht man ein schwaches Band auf D, daran anschliessend wachsende Absorption bis zum Ende des Spectrums. Schmidt[11]) findet ein Band 590—490 und Absorption von 460 an, im Ultraroth keine Absorption.

Magentaroth; Zeichnungen findet man bei Phipson[12]) und Smyth[13]). Siehe auch Fuchsin.

Malachitgrün, das Chlorid von Tetramethylparadiamidotriphenylcarbinol. Nach Vogel[14]) liegt ein Band bei 627, dann folgt wachsende Absorption von G an. Ganz abweichend davon zeichnet Meldola[15]) Absorption des

1) R. Kayser, Ber. chem. Ges. **18**. p. 3417—3429 (1885).
2) W. Hartley and A. K. Huntington, Proc. Roy. Soc. **31**. p. 1—26 (1880).
3) J. L. W. Thudichum, Chem. Centralbl. (2) **14**. p. 65—68 (1869).
4) E. Ketteler und C. Pulfrich, Wiedem. Ann. **15**. p. 337—378 (1882).
5) J. J. Acworth, Wiedem. Ann. **42**. p. 371—406 (1891).
6) W. Boehlendorff, Dissert. Erlangen 1890.
7) J. M. Eder, Wien. Ber. **92**. II. p. 1346—1372 (1885).
8) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 65—98, 232—257, 375—405, 508—538 (1872).
9) N. J. C. Müller, Pringsheim. Jahrb. f. wiss. Bot. **20**. p. 78—105 (1888).
10) H. W. Vogel, Ber. chem. Ges. **11**. p. 622—624 (1878).
11) C. G. Schmidt, Wiedem. Ann. **58**. p. 103—130 (1896).
12) T. L. Phipson, J. chem. soc. (2) **7**. p. 324—327 (1869).
13) C. P. Smyth, Trans. Roy. Soc. Edinb. **28**, III. p. 779—843 (1879).
14) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse . . . Berlin 1889.
15) R. Meldola, J. chem. soc. **41**. p. 187—201 (1882).

äussersten Roth und einen Streif auf F (486). Girard und Pabst[1]) finden ein Band C 1/2 D bis C 9/10 D. Acworth[2]) legt das Maximum in Gelatine auf 625. Schütze[3]) in Alcohol auf C 1/2 D. Katz[4]) photometrirt das Spectrum, findet das Absorptionsmaximum in Wasser, Alcohol und Chloroform etwa bei 622, die Absorption im Wasser aber erheblich stärker; nach der Zeichnung würde bei etwa 560 noch ein sehr schwaches Band liegen. Auch Buss[5]) untersucht den Farbstoff, und zwar das Oxalat des Chlorzinkdoppelsalzes. Er findet: in Alcohol 632—607, Maximum 620, in dickerer Schicht 650—555, 148—105, von 326 an. In Wasser: 630—600 und 440—403, von 328 an. In Schwefelsäure wird 462—365 absorbirt. Fricke[6]) findet für Malachitgrün Absorption bei 670—510, 450—400, 330—300. — Für verschiedene Sorten Malachitgrün macht Formánek[7]) Angaben: das Maximum liegt in Wasser bei 6378, oder 6255 oder 6182, in Alcohol bei 6315, 629, 623.

Maleïnsäure absorbirt nach Magini[8]) die kürzeren Wellen; bei einer Schicht von 1.85 mm und 1 g-Molecel auf 10 l von 2917 an, bei 1 g-Molecel auf 150 l von 2382 an.

Malve. Der Farbstoff der dunklen Blüthen wird zur Weinfälschung benutzt. Siehe Althea.

Malz. Man findet ungefähre Angaben bei Sorby[9]) und Hagenbach[10]). Siehe auch Vogel.[11])

Mandarin G extra, identisch mit Orange II oder Tropäolin 000 Nr. I, das Na-Salz von Diazobenzolsulfosäure und β-Naphtol. Buss[5]) macht folgende Angaben: In Wasser zeigt sich ein Band 513—498, in Alcohol 520—482, und Absorption von 325 an. In Schwefelsäure sind zwei Bänder vorhanden: 572—555, 530—520. Wesentlich abweichend sind die Angaben von Hartley (siehe Tropäolin), welcher indessen übereinstimmend mit Beilstein eine Verbindung mit α-Naphtol untersucht hat.

Formánek[7]) sagt, in Wasser sei ein Doppelstreif vorhanden, mit Maximis bei 5158 und 4842, der unverändert in Alcohol ist. Also alle drei Angaben stimmen nicht überein, es sind wahrscheinlich, wie so oft bei den käuflichen Farbstoffen, verschiedene Präparate mit demselben Namen bezeichnet.

1) Ch. Girard et Pabst, C. R. **101**. p. 157—160 (1885).
2) J. J. Acworth, Wiedem. Ann. **42**. p. 371—406 (1891).
3) M. Schütze, Zs. f. physik. Chem. **9**. p. 109—136 (1892).
4) G. J. Katz, Dissert. Erlangen 1898.
5) O. Buss, Dissert. Bern 1896.
6) W. Fricke, Dissert. Jena 1904.
7) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis . . . Berlin 1900.
8) R. Magini, Physik. Zs. **5**. p. 69—71 (1904).
9) H. C. Sorby, Quart. J. micr. Sc. **9**. p. 358—383 (1869).
10) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 65—98, 232—257, 375—405, 508—538 (1872).
11) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse . . . Berlin 1889.

Mandelöl absorbirt nach Müller[1]) das blaue Ende des Spectrums. Für Oel aus bittern Mandeln finden Hartley und Huntington[2]) bei sehr starker Verdünnung mit Alcohol ein Band bei etwa 257 $\mu\mu$, welches noch bei Verdünnung 1 : 100000 deutlich ist.

Mangansalze siehe § 312.

Mangansuperchlorid siehe p. 369.

Martinsgelb = Alkalisalz von Dinitro-α-Naphtol. Nach Buss[3]) hat der Körper in Alcohol Bänder bei 455—415, Maximum 435, und 395—375, Maximum 385. Formánek[4]) sieht nur Endabsorption.

Mauveïn siehe Perkins Violett.

Melaleuca ericifolia, Oel von —, absorbirt nach Hartley und Huntington[5]) continuirlich, schwach von 274, stark von 240 an.

Melamin = Cyanurtriamid, absorbirt nach Hartley, Dobbie und Lauder[6]) continuirlich, in dicker Schicht von 275 an.

Menthol absorbirt nach Hartley und Huntington[5]) sehr stark continuirlich von etwa 265 an. Nach Coblentz[7]) liegt ein Band bei 3 μ.

Mesitylen = Trimethylbenzol, absorbirt nach Drossbach[8]) im Ultraviolett von 336 an. Das gilt aber nur für dicke Schicht, wie Hartley und Huntington[9]) zeigen. Bei Verdünnung erscheinen drei Bänder bei 274, 257 und eines in der Mitte, die Endabsorption beginnt dann bei 232. Eine grosse Zahl von Bändern und Linien findet Coblentz[7]) im Ultraroth: 1.7 μ, 1.95, 2.2, 2.3, 2.5, 2.7—2.8, 3.4, 3.6—3.8, 4.2—4.3, 4.6, 5.2, 5.6, 5.8, 6.15, 6.2—6.4, 6.45, 6.6, 6.75, 6.85, 7.05, 7.25, 7.8, 8.65, 9.65, 10.2, 10.75, 11.2—11.4, 11.95, 12.6, 12.9—13.1, 13.7.

Metabenzdioxyanthrachinon in Schwefelsäure giebt nach v. Kostanecki und Niementowski[10]) ein Band D $^1/_2$E bis G, Maximum kurz vor F.

Metakresol zeigt nach Hartley[11]) in Alcohol ein starkes Absorptionsband von 2912 bis 2424, welches sich bei Verdünnung zusammenzieht auf 2836—2653. Von 235 an ist dann Endabsorption vorhanden. Siehe Fig. 38.

Metanilgelb, das Na-Salz von Metamidobenzolsulfosäureazodiphenylamin absorbirt nach Buss[3]) in Alcohol 445—375 und von 327 an. In Schwefelsäure liegt ein Band 610—510, in Salpetersäure 445—365. Formánek[4]) sieht nur Endabsorption, in Wasser mit Salpetersäure ein Band bei 5315.

1) J. Müller, Dinglers Polytechn. J. 198. p. 529—531 (1870).
2) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Proc. Roy. Soc. 31. p. 1—26 (1880).
3) O. Buss, Dissert. Bern 1896.
4) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis ... Berlin 1900.
5) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Proc. Roy. Soc. 31. p. 1—25 (1880).
6) W. N. Hartley, J. J. Dobbie and A. Lauder, Trans. chem. soc. 79. p. 848—863 (1901).
7) W. W. Coblentz, Astrophys. J. 20. p. 207—223 (1904).
8) G. P. Drossbach, Ber. chem. Ges. 35. p. 1486—1489 (1902).
9) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans. 170, I. p. 257—274 (1879).
10) St. v. Kostanecki und St. Niementowski, Ber. chem. Ges. 18. p. 2138—2141 (1885).
11) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. 53. p. 641—663 (1888).

Metanilsäure, combinirt mit Phenol, absorbirt nach Grebe[1]) in Schwefelsäure von b $^1/_2$F an.

Metanitranilin in Wasser hat nach Hartley und Huntington[2]) ein schmales Band bei 361, mit der Verdünnung zurückweichende Endabsorption von 328 an.

Metanitrobrommalachitgrün giebt nach Formánek[3]) in Alcohol ein Band bei 6357.

Metaoxymalachitgrün giebt nach Formánek[3]) in Wasser einen Doppelstreif bei 6174.

Metaxylol ist im Ultraroth von Puccianti[4]) untersucht; er findet Bänder mit der in Klammer beigefügten Stärke der Absorption in %: 0.78 μ (4), 0.88 (8), 1.05 (5), 1.2 (10), 1.45 (10), 1.71 (70), 2.05 (25), 2.18 (80), 2.34 (98), 2.5 (98), 2.58 (89). — Hartley[5]) findet im Ultraviolett ein Band 2768—2310, Endabsorption von 228 an. Siehe Fig. 30. — Pauer[6]) erhält in der Lösung in Alcohol drei Bänder: 275—273, 270—268, 267—264; im Dampf eine grosse Anzahl von Linien zwischen 272 und 258, in Wahrheit wohl auch Banden. Vgl. p. 369.

Methan hat nach Angström[7]) Absorption von 1.28—3.92 μ und von 8.11—13.21. Maxima liegen bei 2.12 (?), 3.18 und 10.59. — Nach Coblentz[8]) liegen Maxima bei 3.31 und 7.70 μ.

Methylacetat absorbirt nach Hartley und Huntington[2]) continuirlich von etwa 250 an; nach Spring[9]) zeigt es ein Doppelband bei 6217.

Methyläther erzeugt als Dampf nach Coblentz[8]) zwei Absorptionsbänder, bei 3.45 μ und 6.88 μ.

Methylalcohol. Für das Ultraroth liegen Messungen von Abney und Festing[10]) vor. Die Linien und Bänder sind mit den in Klammern beigefügten Intensitäten, die von 0 bis 1 wachsen: L 867 ($^1/_2$), B 905—913 ($^1/_4$), B 913—917 (1), B 917—926 ($^3/_4$), B 926—930 (1), B 930—942 ($^3/_4$), B 942—949 (1), L 972 (1), L 985 (1), B 985—1017 ($^1/_2$), 1017—1020 ($^1/_2$—1). Siehe Tafel I. — Puccianti[11]) findet Bänder mit dem in Klammer beigefügten Betrag der Absorption in %: 0.8 μ (9 %), 1.05 (10), 1.2 (13), 1.55 (76), 1.71 (73), 2.10 (93), 2.33 (100), 2.54 (100), 2.75 (100). Julius[12]) erhält ein Absorptionsmaximum bei 3.4 (97 %), ein schwächeres bei 5.1 (70 %)

1) C. Grebe, Zs. f. physik. Chem. **10**. p. 673—698 (1892).
2) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans. **170**, I. p. 257—274 (1879).
3) J. Formánek, Zs. f. Farben- und Textil-Chemie. **2**. Heft 7, 8, 9 (1903).
4) L. Puccianti, Nuovo Cim. (4) **11**. p. 241—278 (1900).
5) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **47**. p. 685—752 (1885).
6) J. Pauer, Wiedem. Ann. **61**. p. 263—379 (1896).
7) K. Ångström, Oefers. K. Vet. Ak. Förh. 1890. Nr. 7. p. 331—352.
8) W. W. Coblentz, Astrophys. J. **20**. p. 207—223 (1904).
9) W. Spring, Bull. acc. Belg. (3) **33**. p. 165—195 (1896).
10) W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Trans. **172**, III. p. 887—918 (1881).
11) L. Puccianti, Nuovo Cim. (4) 11. p. 241—278 (1900).
12) W. H. Julius, Verh. k. Akad. v. Wet. Amsterdam. 1892, I.

volle Absorption von 9 μ an. — Im sichtbaren Spectrum findet Schönn[1]) Bänder bei 643, 633; Russell und Lapraik[2]) sehen nur ein Band bei 634—627, Spring[3]) eines bei 6395. Hartley und Huntington[4]) finden, dass continuirliche Absorption bei etwa 202 beginne.

Methylalizarin besitzt nach einer Zeichnung von Liebermann und v. Kostanecki[5]) zwei zusammenhängende Bänder bei D$^3/_4$E und b$^1/_2$F.

Methylamin absorbirt nach Hartley und Huntington[4]) von etwa 271 an, das Hydrochlorid ist nach Hartley und Dobbie[6]) äusserst durchsichtig. Nach Russell und Lapraik[2]) wird im Roth bis 690 absorbirt, vielleicht liegt ein Band bei 700; dann folgen Bänder bei 660—652, 634—630.

Methylanthragallol. Cahn[7]) zeichnet die Absorptionsspectra von vier Methylanthragallolen, welche alle zwei Bänder zeigen. Sie liegen bei 1-Methylanthragallol auf E und kurz vor F, bei 2-Methylanthragallol ebenso wie bei 4-Methylanthragallol und bei Anthragallol selbst weiter nach Blau hin, bei E$^1/_2$b und auf F, bei 3-Methylanthragallol mehr nach Roth, kurz vor E und bei b$^3/_4$F. Auch Liebermann und v. Kostanecki[5]) geben Zeichnungen für zwei der Körper. Für α-Methylanthragallol giebt Krüss[8]) die Wellenlängen in Schwefelsäure zu 5415 und 5024.

Methylblau hat nach Kopp[9]) ein Band zwischen C und D, mehr nach D hin. Formánek[10]) giebt die Wellenlänge in Wasser 6115, in Aethylalcohol 6239.

Methylbutyrat absorbirt nach Hartley und Huntington[4]) continuirlich von etwa 315 an.

Methylcarbostyril zeigt nach Hartley und Dobbie[11]) in dicker Schicht Absorption von 3395 an. Beim Verdünnen erscheint ein Band 325—293, welches sich zusammenzieht bis 325—319, während die Endabsorption zurückweicht bis 258. Siehe Fig. 42.

Methylchinizarin giebt nach Liebermann und v. Kostanecki[5]) Absorption zwischen D$^1/_2$E und G mit zwei oder drei Maximis.

Methylcyanurat absorbirt nach Hartley, Dobbie und Lauder[12]) nur die kürzeren Wellen continuirlich, in dicker Schicht von etwa 263 an, in dünner von 236 an.

1) J. L. Schönn, Wiedem. Ann. **6**. p. 267—270 (1878).
2) W. J. Russell and W. Lapraik, J. chem. soc. **39**. p. 168—173 (1881).
3) W. Spring, Bull. acc. Belg. (3) **38**. p. 165—195 (1896).
4) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans. **170**. I. p. 257—274 (1879).
5) C. Liebermann und St. v. Kostanecki, Ber. chem. Ges. **19**. p. 2327—2332 (1886).
6) W. N. Hartley and J. J. Dobbie, Trans. chem. soc. **77**. p. 318—327 (1900).
7) E. L. Cahn, Ber. chem. Ges. **19**. p. 2333—2336 (1886).
8) G. Krüss, Zs. f. physik. Chem. **2**. p. 312—337 (1888).
9) Ch. Kopp, Bull. soc. industr. de Mulhouse. **48**. p. 946—949 (1878).
10) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis . . . Berlin 1900.
11) W. N. Hartley and J. J. Dobbie, Trans. chem. soc. **75**. p. 640—661 (1899).
12) W. N. Hartley, J. J. Dobbie and A. Lauder, Trans. chem. soc. **79**. p. 848—863 (1901).

Methylenazurhydrochlorid. Nach Bernthsen[1]) absorbirt eine dicke Schicht 700—475, schwächt aber auch die übrigen Theile. Bei Verdünnung wird 665 bis 550 absorbirt, schliesslich treten zwei Bänder bei 650 und 600 hervor. Bremer[2]) giebt für die Lage des ersten Bandes in Wasser 6434, in Alcohol 6342, in Chloroform 6293. Es verschiebt sich mit steigender Temperatur nach kürzeren Wellen.

Methylenblau hat nach Kopp[3]) zwei Bänder, eines zwischen B und C, das zweite zwischen C und D. Möhlau und Uhlmann[4]) finden Absorption von B ½ C bis D ⅖ E mit 2 Maximis, bei C ½ D und D ⅖ E. Nach Bernthsen[1]) sind sie nur in dünner Lösung sichtbar, liegen bei 670 und 615, während in dickerer Schicht 705—550, in noch dickerer Alles bis 525 absorbirt wird. Formánek[5]) giebt in Wasser 6688 und 6085, in Aethylalcohol 6585 und 6027. Setzt man zu letzterer Lösung Kalilauge, so wird die Lösung erst blauviolett, zeigt Bänder bei 6448, 6027, 5207, dann rothviolett mit Bändern bei 6308, 5972, 5503, 5183. Nach längerem Stehen ist die Lösung karminroth, zeigt dann nur einen Streifen bei 5473. Ganz ähnlich verhält sich die Lösung in Amylalcohol. Buss[6]) bespricht Methylenblau BB extra, das Chlorzinkdoppelsalz des Tetramethylthionin. Es zeige bei zunehmender Verdünnung nach einander die Bänder 665 635, 610 585, 505 480 und Absorption von 335 an. In Wasser sieht man 670 610, 612—591, bei stärkerer Verdünnung erscheint noch 500 480 und Absorption von 325 an. — In Schwefelsäure ist die Lösung grün, absorbirt bis 625, von 502 bis 380 und von 331 an. — Wässrige Lösung mit ein paar Tropfen Bromwasser absorbirt bis 675, 595 570, von 450 an. Ebenso verhält sich Methylenblau BB extra D, das Chlorhydrat des Tetramethylthionin.

Methylenchlorid zeigt nach Iklé[7]) im Ultraroth Absorptionsstreifen mit der in Klammer beigefügten Absorption in Procenten: 3.241 μ (95 %), 4.220 (75 %), 6.295 (54 %), 7.275—7.810 (90 %).

Methylendiresorcylsäure giebt in Combination mit: 1. Salicylsäure, 2. Resorcylsäure, 3. Gallussäure nach Caro[8]) Aurine, welche einen Absorptionsstreif von b bis F haben.

Methylendisalicylsäure liefert in Combination mit: 1. Phenol, 2. Salicylsäure, 3. Gallussäure nach demselben Aurine, welche von D bis E oder b absorbiren. Dagegen giebt die Combination mit Resorcylsäure, wodurch Oxyaurintricarbonsäure entsteht, Absorption von D bis F.

1) A. Bernthsen, Liebigs Ann. **230**. p. 73—211 (1885).
2) H. Bremer, Dissert. Erlangen 1890.
3) Ch. Kopp, Bull. soc. industr. de Mulhouse. **48**. p. 946—949 (1878).
4) R. Möhlau und K. Uhlmann, Liebigs Ann. **289**. p. 90—130 (1895).
5) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis . . . Berlin 1900.
6) O. Buss, Dissert. Bern 1896.
7) M. Iklé, Dissert. Berlin 1903.
8) N. Caro, Ber. chem. Ges. **25**. p. 939—949 (1892).

Methylenjodid hat nach Iklé Absorptionsmaxima bei: 1.670 (19 %), 2.150 (52 %), 3.241 (83 %), 4.025 (50 %), 4.7 (90 %), 5.1 (53 %), 6.3 (15 %), 7.3 (92 %), 8.3 (84 %).

Methylenviolett in Alcohol hat nach Althausse und Krüss[1]) Absorptionsbänder bei 5974 und 5584. Ganz abweichend giebt Formánek[2]) für Lösung in Alcohol 5569 und 5175, in Wasser 5646 und 5373. Bernthsen[3]) giebt für das Hydrochlorid Bänder 625 und 575; in dickerer Schicht fliessen die Streifen zusammen: 650—530, es erscheint noch ein dritter bei 485—455.

Methyleosin in Wasser liefert nach Messerschmidt[4]) ein Band 525, in Gelatine 535. Säurezusatz lässt 2 Bänder erscheinen: 530—509 und 492—472. Nach Formánek[2]) sieht man in Wasser 5216 und 487, in Alcohol 5334 und 4948; mit Salpetersäure wird die Lösung gelb, zeigt drei Bänder: 5225, 4856, 4545. Nach Kopp[5]) soll ein Band im Anfang des Ultraroth liegen.

Methylerythrin zeigt nach Eder[6]) in Gelatine ein Band bei 546.

Methylformiat absorbirt nach Hartley und Huntington[7]) continuirlich von etwa 260 an.

Methylgrün zeigt nach Kopp[5]) ein Band zwischen C und D. Girard und Pabst[8]) finden Absorption von C bis $C^1/_2D$ und von $F^1/_3G$ an. Formánek[2]) giebt die Lage in Wasser zu 636, in Aethylalcohol zu 643 an. In Methylalcohol aber treten bei Erwärmen statt eines Bandes bei 6413 deren zwei auf: 6395 und 5908. Formánek führt aber noch ein anderes Methylgrün an, welches in Wasser 636 und 586, in Aethylalcohol 6395 und 5883, in Methylalcohol 5907 und 5133 zeigt. Durch Salpetersäurezusatz verändern sich die beiden ersten Lösungen kaum, die dritte wird ihnen gleich, da dann die Bänder bei 6378 und 587 liegen. Meldola[9]) hat offenbar einen anderen Stoff in Händen, wenn er ein Band im äussersten Roth, ein zweites bei etwa $F^1/_3G$ zeichnet.

m-Methylindigo hat nach Krüss und Oeconomides[10]) in Chloroform ein Band bei 6197.

Methylisatin besitzt nach Hartley und Dobbie[11]) einen Absorptionsstreif 454—294, der sich bei Verdünnung zusammenzieht auf 400—361. Siehe Fig. 43.

1) M. Althausse und G. Krüss, Ber. chem. Ges. **22**. p. 2065—2070 (1889).
2) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis . . . Berlin 1900.
3) A. Bernthsen, Liebigs Ann. **230**. p. 73—211 (1885).
4) J. B. Messerschmidt, Wiedem. Ann. **25**. p. 655—675 (1885).
5) Ch. Kopp, Bull. soc. industr. de Mulhouse. **48**. p. 946—949 (1878).
6) J. M. Eder, Wien. Ber. **92**, II. p. 1346—1372 (1885).
7) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans. **170**, I. p. 257—274 (1879).
8) Ch. Girard et Pabst, C. R. **101**. p. 157—160 (1885).
9) R. Meldola, J. chem. soc. **41**. p. 187—201 (1882).
10) G. Krüss und S. Oeconomides, Ber. chem. Ges. **16**. p. 2051—2056 (1883).
11) W. N. Hartley und J. J. Dobbie, Trans. chem. soc. **75**. p. 640—661 (1899).

Methyljodid. Im Ultraroth findet Iklé[1]) Absorptionsmaxima mit der in Klammer beigefügten Intensität in Prozenten: 2.45 μ (65%), 3.44 (93%), 4.62 (83%), 5.60 (75%), 6.30 (90%), 7.47 8.06 (95%). Puccianti[2]) giebt folgende Zahlen: 0.83 μ (6%), 0.89 (7%), 1.15 (10%), 1.39 (10%), 1.49 (9%), 1.70 (59%), 1.85 (13%), 2.13 (20%), 2.27 (99%), 2.37 (94%), 2.58 (95%). — Abney und Festing[3]) finden bei ihrer viel detaillirteren Untersuchung folgende Linien und Bänder, wobei die in Klammer beigefügten Intensitäten von 0 bis 1 wachsen: L 720 (1), L 867 (1), B 885 -892 (0 1), B 892 899 (1), L 915 (1), L 1021 (1), L 1040 (1), B 1066 (1), B 1086 (1), B 1135 (1), B 1165 (1), B 1066 ? (½). Siehe Tafel I. — Für das sichtbare und ultraviolette Spectrum liegen Angaben nicht vor.

Methylisocyanat oder Methylcarbimid absorbirt nach Hartley, Dobbie und Lauder[4]) continuirlich von 2718 an.

Methylisocyanurat absorbirt nach denselben ebenfalls continuirlich, in dicker Schicht von 302 an, bei Verdünnung weicht die Absorption bis 227 zurück.

Methylnilblaubase absorbirt nach Möhlau und Uhlmann[5]) von D½E bis F⅓G, das Maximum bei E⅗F.

Methylpropionat absorbirt nach Hartley und Huntington[6]) im Ultraviolett continuirlich von etwa 310 an.

Methylpseudocarbostyril hat nach Hartley und Dobbie[4]) im Ultraviolett ein Band 349 300, welches sich bei Verdünnung auf 340 316 zusammenzieht; dann beginnt bei 281 die Endabsorption. Siehe Fig. 42.

Methylpseudoisatin zeigt nach denselben in dicker Schicht ein Band 526 - 375, dann Endabsorption. Bei Verdünnung zieht sich das Band wenig zusammen und verschwindet; dann spaltet sich von der Endabsorption ein zweites Band 328—277 ab, welches sich auf 294—277 zusammenzieht. Siehe Fig. 43.

Methylrosanilinpikrat in Alcohol zeigt nach Vogel[7]) ein ziemlich scharfes Band bei etwa 612, und Absorption von F½G an.

Methylsalicilat ist im Ultraroth von Abney und Festing[3]) gemessen. Sie finden: 710 (½), 861 877 (1), L 892 (¼), 907 925 (0 ¼ - 0), 966 - 1037 (0 1), 1037 (1). Im Ultraviolett finden Hartley und Huntington[6]) ein Band zwischen etwa 320 und 271, Endabsorption von etwa 255 an. Bei sehr starker Verdünnung verschwindet das Band, dann spaltet sich von der Endabsorption ein zweites, etwa 240, ab, welches bis zur Verdünnung 1:60000 noch kräftig besteht.

1) M. Iklé, Dissert. Berlin 1903.
2) L. Puccianti, Nuovo Cim. (4) 11. p. 241 278 (1900).
3) W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Trans. **172**, III. p. 887 918 (1881).
4) W. N. Hartley and J. J. Dobbie, Trans. chem. soc. **75**. p. 640—661 (1899).
5) R. Möhlau und K. Uhlmann, Liebigs Ann. **289**. p. 90 130 (1895).
6) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans. **170**, I. p. 257 274 (1879).
7) H. W. Vogel, Ber. chem. Ges. **11**. p. 1371 1374 (1878).

Methylsenföl ist von Coblentz[1]) im Ultraroth untersucht. Er findet Linien und Bänder bei: 2.6—2.8, 3.4, 4.7—4.8, 5.7, 6.25, 6.6, 7.0, 7.2, 8.2—8.4, 8.6, 9.25, 10.0, 10.4, 11.2—11.4, 12.4—12.6.

Methylsulfocyanat. Coblentz[1]) findet im Ultraroth Linien und Bänder bei: 2.8 μ, 3.4, 4.7, 6.15—6.4, 6.5, 7.05, 7.6, 9.1, 9.7—9.8, 10.1—10.2, 11.2—11.4, 11.5.

Methylvalerianat absorbirt nach Hartley und Huntington[2]) im Ultraviolett continuirlich von etwa 270 an.

Methylviolett. Unter diesen Namen kommen Chlorhydrate von methylirtem Pararosanilin in den Handel, hauptsächlich Hexa- und Penta-methylpararosanilin, doch auch das Tetra-methylpararosanilin oder noch niedrigere Stufen. Meist liegen Gemische der Körper vor. Aus diesen Gründen können die Angaben nicht besonders gut übereinstimmen. Kopp[3]) findet bei dem pentra-methylirten Körper ein Band auf D. Macagno[4]) giebt 610—582 mit Maximum 600—589 an. Schütze[5]) zeichnet das Band C $^1/_2$ D bis E $^1/_2$ b, Maximum auf D, etwa ebenso Vogel[6]). Bernthsen[7]) giebt für das Hexamethylpararosanilin zwei Bänder bei 600 und 550, die erst in dickerer Schicht zusammenfliessen. Buss[8]) findet in wässriger Lösung 600—580, in Alcohol 592—576 und 547—535. Bei Zusatz von Salzsäure tritt Grünfärbung ein, ein Band 640—570 ist vorhanden. In Schwefelsäure ist die Lösung gelb, absorbirt 450—415. Angaben von Lepel[9]) und Uffelmann[10]) übergehe ich. Formánek[11]) beschreibt die Spectra von 10 verschiedenen Sorten. Bei ihnen sind immer zwei Bänder beobachtet; sie liegen in Wasser zwischen den Werthen 589, 538 und 593, 541, in Aethylalcohol zwischen 589, 541 und 593, 547, in Amylalcohol zwischen 589, 546 und 591, 549. Die wässrige Lösung färbt sich mit Salpetersäure grün, zeigt dann einen Streif bei etwa 630.

Monoäthyltetrabromfluoresceïn zeigt in Alcohol nach Krüss[12]) Bänder 5365 und 5000. Nach Bremer[13]) liegt für das Kaliumsalz der erste Streif bei 5367.

Monobromindigo hat nach Krüss und Oeconomides[14]) in Chloroform ein Band auf 6063.

1) W. W Coblentz, Astrophys. J. **20**. p. 207—223 (1904).
2) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans. **170**, I. p. 257—274 (1879).
3) Ch. Kopp, Bull. soc. industr. de Mulhouse. **48**. p. 946—949 (1878).
4) H. Macagno, Chem. News. **43**. p. 169—170 (1881).
5) M. Schütze, Zs. f. phys. Chem. **9**. p. 109—136 (1892).
6) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse ... Berlin 1889.
7) A. Bernthsen, Liebigs Ann. **230**. p. 73—211 (1885).
8) O. Buss, Dissert. Bern 1896.
9) F. v. Lepel, Ber. chem. Ges. **11**. p. 1146—1151 (1878).
10) J. Uffelmann, Arch. f. Hygiene. **1**. p. 442—499; **2**. p. 196—222 (1883).
11) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis ... Berlin 1900.
12) G. Krüss, Ber. chem. Ges. **18**. p. 1426—1433 (1885).
13) H. Bremer, Dissert. Erlangen 1890.
14) G. Krüss und S. Oeconomides, Ber. chem. Ges. **16**. p. 2051—2056 (1883).

Monobromnaphtalin lässt nach Martens[1]) keine kürzeren Wellen, als 313 $\mu\mu$ hindurch.

α-Monobromnaphtalin lässt nach Hartley[2]) nur bis 358 $\mu\mu$ hindurch.

Monochlorbenzol hat nach Russell und Lapraik[3]) die Absorptionsbänder 715—708, 618—608.

Monochlorthiodiphenylamin giebt nach Unger und Hofmann[4]) in Schwefelsäure ein Band 511.

Monomethyltetrabromfluoresceïn in Alcohol zeigt nach Krüss[5]) Bänder bei 5159 und 4884. Beim Kaliumsalz liegen sie bei 5314 und 4968. Bremer[6]) giebt für das erste Band des letzteren in Wasser 5170, in Alcohol 5299, in Chloroform 5382.

Morindon, ein aus Gelbholz, Morus tinctoria oder Morinda citrifolia herstellbarer Farbstoff, soll nach Stein[7]) in Alcohol und Aether von b an absorbiren, in Natronlauge zwei Bänder bei B und E zeigen. Rochleder[8]) hält den Stoff für identisch mit Ruberythrinsäure; aus beiden bildet sich Alizarin.

Morphin, zuerst von Stokes[9]) untersucht, hat nach Hartley[10]) und nach Dobbie und Lauder[11]) im Ultraviolett ein Absorptionsband, in dicker Schicht 2981—2641, in verdünnter 2881—2803. Siehe Fig. 50.

Mucin absorbiert nach Soret[12]) continuirlich von etwa 300 an.

Murexid besitzt nach Hartley[13]) in Wasser drei Bänder: 562—441, 380—303, 271—230. Siehe Fig. 88.

Muscatnussöl absorbirt nach Hartley und Huntington[14]) continuirlich von etwa 250 an.

Myosin zeigt nach Soret[12]) einen Absorptionsstreif bei etwa 300—290.

Myricylalcohol. Im Ultraroth findet Coblentz[15]) Linien und Bänder bei: 1.7 μ, 2.0, 2.35, 2.95, 3.4, 4.0, 4.3, 5.2, 5.8, 6.15, 6.4, 6.6, 6.9, 7.05, 7.3, 7.65—7.8, 7.85—8.1, 8.8—9.0, 9.4, 9.6—9.8, 10.1—10.3, 11.1—11.5, 12.5—12.8, 13.1—13.3, 13.9.

Myristicol besitzt nach Hartley und Huntington[14]) ein Band bei 271, Endabsorption von etwa 210 an.

1) F. F. Martens, Drudes Ann. **6.** p. 603—640 (1901).
2) W. N. Hartley, Nat. **44.** p. 273 (1891).
3) W. J. Russell and W. Lapraik, J. chem. soc. **39.** p. 168—173 (1881).
4) O. Unger und K. A. Hofmann, Ber. chem. Ges. **29**, 2. p. 1362—1368 (1896).
5) G. Krüss, Ber. chem. Ges. **18.** p. 1426—1433 (1885).
6) H. Bremer, Dissert. Erlangen 1890.
7) W. Stein, J. f. pract. Chem. **97.** p. 234—242 (1866).
8) Fr. Rochleder, J. f. pract. Chem. **56.** p. 85—93 (1852).
9) G. G. Stokes, Phil. Trans. **152,** II. p. 599—619 (1862).
10) W. N. Hartley, Phil. Trans. **176.** p. 471—521 (885).
11) J. J. Dobbie and A. Lauder, Trans. chem. soc. **83.** p. 605—625 (1903).
12) J. L. Soret, Arch. sc. phys. et nat. (3) **10.** p. 429—494 (1883).
13) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **51.** p. 153—202 (1887).
14) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Proc. Roy. Soc. **31.** p. 1—25 (1880).
15) W. W. Coblentz, Astrophys. J. **20.** p. 207—223 (1904).

N.

Nachtgrün 2B, ein Derivat des Diamidotriphenylkarbinolchlorids hat nach Formánek[1]) ein Band bei 6311.

Naphta zeigt nach Nutting[2]) im Ultraviolett einen Absorptionsstreif etwa 300–240 mit Maximum bei 260, dann wachsende Absorption von 230 an.

Naphtalin ist zuerst oberflächlich von Stokes und Soret[3]), dann sehr genau von Hartley[4]) im Ultraviolett untersucht. In dicker Schicht wird Alles von 3171 an absorbirt. Bei Verdünnung erscheinen Bänder 3130–3098 und 3078–3033, von da an continuirliche Absorption. Bei weiterer Verdünnung verschwindet das zweite Band, es erscheint ein drittes 2976 bis 2960, endlich ein viertes 2906–2424. Siehe Fig. 28.

Napthalingrün hat nach Formánek[5]) in Wasser einen Streif bei 613.

Naphtalinroth zeigt nach Vogel[6]) in Alcohol Bänder bei D und b.

Naphtazarin hat nach Schunck und Marchlewski[7]) in alcoholischer Lösung vier Bänder, drei im Grün, das vierte im Blau.

β-Naphtol combinirt mit den Monosulfosäuren des β-Naphtylamins, liefert sieben Derivate, welche sich nur durch die Stellung der Sulfogruppe im Naphtylaminrest unterscheiden. Die Spectra sind von Valenta[8]) gezeichnet, sie haben alle ein Band in der Gegend von E und F, dann wachsende Absorption.

α-Naphtol-azonaphtylsulfosäure siehe Säurebraun.

β-Naphtol-azonaphtylsulfosäure siehe Fast red.

Naphtol-azophenylsulfonat siehe Tropäolin.

β-Naphtol-(β)-o-azophenylbenzimidazol zeigt nach Miklaszewski und Niementowski[9]) in Schwefelsäure zwei Bänder, kurz vor D und b bis E. Die Lösung in Natronlauge ist orange, absorbirt den blauen Theil.

β-Naphtol-(β)-m-azophenylbenzimidazol hat nach denselben in Schwefelsäure ein Band von D bis b. Die alkalische Lösung ist roth, absorbirt von grün an. Die alcoholische Lösung ist braungelb, hat ein Band b–F.

β-Naphtolazo-p-tolunitril giebt in Schwefelsäure nach Niementowski[10]) ein Band auf D, das nach F langsam abfällt.

β-Naphtolazoparatoluylsäure zeigt nach demselben ein Band etwas mehr nach E hin.

1) J. Formánek, Zs. f. Farben- und Textil-Chemie. **2.** Heft 21 (1903).
2) P. G. Nutting, Physic. Rev. **13.** p. 193–202 (1901).
3) J. L. Soret, Arch. sc. phys. et nat. (3) **9.** p. 513—554 (1883).
4) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **47.** p. 685—757 (1885).
5) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis . . Berlin 1900.
6) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse . . . Berlin 1889.
7) E. Schunck und L. Marchlewski, Ber. chem. Ges. **27**, 3. p. 3462–3465 (1894).
8) G. v. Georgievics, Wien. Ber. **109**, IIb. p. 612—625 (1900).
9) B. Miklaszewski und St. Niementowski, Ber. chem. Ges. **34**, 2. p. 2953–2971 (1901).
10) St. Niementowski, Ber. chem. Ges. **26**. p. 49–55 (1893).

Naphtolgelb = Dinitro-α-Naphtolsulfosäure, zeigt nach Buss[1]) in Wasser Bänder 455—415, Maximum 435, und 395—375, Maximum 385. Bei Zusatz von Salzsäure verschwinden die Bänder, es tritt ein neues bei 390—312 auf.

Naphtolgrün B, das Eisenoxydulnatronsalz der Nitroso-β-naphtolmonosulfosäure zeigt nach demselben in Wasser Absorption bis 660 und von 450 an. Bei Zusatz von Salzsäure verschwindet die rothe Absorption, die des Blau beginnt bei etwa 486. Bei Zusatz von Bromwasser sind zwei Bänder 602—563, 435—388 sichtbar.

Naphtolschwarz 6B zeigt nach demselben in Wasser ein Band 593—580. In dickerer Schicht breitet es sich aus, so dass schliesslich nur 710—700 durchgelassen wird. In Salpetersäure hat man Absorption 520—470 und von 450 an.

Naphtolsulfosäuren, combinirt mit Diazobenzol und Diazotoluol, hat Vogel untersucht. Siehe bei Diazobenzol und Diazotoluol.

β-Naphtolviolett hat nach Meldola[2]) Absorptionsstreifen A bis $C^1/_2D$ und D bis G, Maximum bei F.

α-Naphtylamin combinirt mit β-Naphtol, und verwandte Farbstoffe werden von Valenta[3]) untersucht und Zeichnungen gegeben. Siehe β-Naphtol.

Narceïn giebt nach Hartley[4]) und nach Dobbie und Lauder[5]) in Alcohol kein Absorptionsband, sondern mit abnehmender Concentration langsam von etwa 330 an zurückweichende Endabsorption. Siehe Fig. 51.

Narcotin zeigt nach denselben in Alcohol ein Band 3249—2749, welches sich bei Verdünnung auf 3177—2881 zusammenzieht. Siehe Fig. 59. — Nach Vogel[6]) zeigt Narcotin mit „Erdmanns Mischung" (Salpetersäure + Schwefelsäure) ein breites Band auf F, mit „Fröhdes Reagens" (Molybdänsäure + Schwefelsäure) ein Band auf D, Absorption von $b^1/_2F$ an. Stokes[7]) hat dies Alkaloid zuerst untersucht.

Nelkenöl absorbirt nach Hartley und Huntington[8]) im Ultraviolett in einem Band bei etwa 271 μμ.

Neodymsalze siehe § 337.

Neufuchsin = Triamidotritolylkarbinol, zeigt nach Formánek[9]) Bänder: in Alcohol 5185 und 4878.

Neutralblau absorbirt nach Eder[10]) von 656—500. Formánek[11]) giebt für wässrige Lösung 5646, in Aethylalcohol einen Doppelstreif 5972 und 5514.

1) O. Buss, Dissert. Bern 1896.
2) R. Meldola, J. chem soc. **39**. p. 37—40 (1881).
3) G. v. Georgievics, Wien. Ber. **109**, IIb. p. 612—625 (1900).
4) W. N. Hartley, Phil. Trans. **176**, II. p. 471—521 (1885).
5) J. J. Dobbie and A. Lauder, Trans. chem. soc. **83**. p. 605—625 (1903).
6) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse . . . Berlin 1889.
7) G. G. Stokes, Phil. Trans. **152**, II. p. 599—619 (1862).
8) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Proc. Roy. Soc. **31**. p. 1—25 (1880).
9) J. Formánek, Zs. f. Farben- u. Textil-Chemie. **2**. Heft 21 (1903).
10) J. M. Eder, Wien. Ber. **92**, II. p. 1346—1372 (1885).
11) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis . . . Berlin 1900.

Nickelsalze siehe § 314.

Nicotin in Alcohol giebt nach Hartley[1]) starke continuirliche Absorption, die in dicker Schicht bei 313 beginnt, bei Verdünnung auf ein Zwanzigstel nur bis 280 zurückweicht.

Nigrosin. Das Absorptionsspectrum zeigt nach Linhardt[2]) zwei Bänder. Formánek[3]) giebt ein wasserlösliches Nigrosin, welches ein Band bei 587 hat und ein spritlösliches, welches in Aethylalcohol 6112 und 592 zeigt; in Amylalcohol treten vier Bänder auf: 652, 601, 571, 527.

Nilblau, amidirtes Naphtolblau, hat nach Formánek[3]) in Wasser Bänder bei 6448 und 592, in Aethylalcohol nur eins bei 6325.

Nitrate zeigen bei starker Verdünnung häufig ein Band im Ultraviolett, welches von Stokes[4]) und Soret[5]) gefunden, dann namentlich von Hartley[6]) studirt worden ist. Es liegt etwa bei 300 $\mu\mu$.

Nitroalizarin. Aeltere Angaben liegen vor von Perkin[7]) und Rosenstiehl[8]). Brasch[9]) giebt Zeichnungen für α-Nitroalizarin und zwar für das Ammonium- und Kaliumsalz in wässriger Lösung. Ersteres hat zwei Bänder, auf D und zwischen D und E, bei letzterem liegen die Bänder mehr nach Roth, in gleichem Abstand von den D-Linien. Krüss[10]) giebt für β-Nitroalizarin (= Alizarinorange) in Schwefelsäure ungefähr 5183 und 4904. Siehe auch Vogel[11]).

Nitroanilin. Nach Hartley und Huntington[12]) giebt m-Nitroanilin ein ziemlich scharfes Absorptionsband bei etwa 361, dann Endabsorption von etwa 323 an, die mit Verdünnung sehr langsam zurückweicht. p-Nitroanilin hat ein breites Absorptionsband, welches sich vom Sichtbaren bis etwa 330 erstreckt, sich allmählich zusammenzieht bei 323, aber noch bei der Verdünnung 1 : 100000 zu erkennen ist. Die Endabsorption beginnt bei 257 und nimmt bei Verdünnung relativ schnell ab.

Nitrobenzol ist im Ultraroth von Abney und Festing[13]) untersucht. Sie finden folgende Linien und Banden mit der in Klammer beigefügten Intensität, wobei 0 die geringste, 1 die stärkste Absorption bedeutet: L 710

1) W. N. Hartley, Phil. Trans. **176**. p. 471—521 (1885).
2) E. Linhardt, Dissert. Erlangen 1882.
3) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis . . . Berlin 1900.
4) G. G. Stokes, Phil. Trans. **152**, II. p. 599—619 (1862).
5) J. L. Soret, Arch. sc. phys. et nat. (2) **61**. p. 322—359 (1878).
6) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **81**. p. 556—574 (1902); **83**. p. 221—246 (1903); **83**. p. 658—666 (1903).
7) W. H. Perkin, J. chem. soc. (2) **14**. p. 578—581 (1876).
8) A. Rosenstiehl, C. R. **88**. p. 1194—1196 (1879) auch Bull. soc. industr. de Mulhouse **49**. p. 409—524 (1879).
9) R. Brasch, Ber. chem. Ges. **24**. p. 1610—1619 (1891).
10) G. Krüss, Zs. f. physik. Chem. **2**. p. 312—337 (1888).
11) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse . . . Berlin 1889; Ber. chem. Ges. **11**. p. 1371—1374 (1878).
12) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans. **170**, I. p. 257—274 (1879).
13) W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Trans. **172**, III. p. 887—918 (1881).

(1/1), B 856—866 (1/2), B 867—879 (1/2), L 915 (1/1), L 949 (1/1), L 985 (1/1), B 985—1090 (0—1), 1002 (1/2), 1010 (3/1), 1066 (1), 1090 (1). — Im sichtbaren Spectrum beobachtet Spring[1]) Bänder bei 6032 und 5897. Für das Ultraviolett liegt eine Angabe von Soret[2]) vor, dass continuirliche Absorption bei etwa 399 $\mu\mu$ beginne. Pauer[3]) giebt für Lösungen je nach der Concentration 392 bis 310 an. Dampf absorbire continuirlich von 250 an, bei höherer Temperatur von 290 an.

Nitroflavopurpurin besitzt nach Krüss[4]) in Schwefelsäure 2 Bänder bei 5251 und 4934.

Nitroindigo hat nach Krüss und Oeconomides[5]) in Chloroform ein Band bei 5858.

Nitronaphtalin hat nach Spring[1]) im sichtbaren Spectrum nur undeutliche Absorptionsbänder.

Nitrophenol ist nach Agafanoff[6]) polychroitisch.

Nitropurpurin. Eine Lösung in Alaun zeigt nach Brasch[7]) dieselben 2 Bänder wie Purpurin.

Nitrosoäthylanilin lässt nach Kock[8]) in dicker Schicht nur 657—503 hindurch, in dünner 657—596.

Nitrosoäthyl-α-Naphtylamin lässt nach demselben 728—511, resp. 750—506 durch.

Nitrosoäthyl-o-Toluidin zeigt nach demselben 675—496, resp. 750—491.

Nitrosodiäthylanilin zeigt nach demselben 675—506, resp. 720—496.

Nitrosodimethylanilin zeigt nach demselben 682—505 resp. 750—496.

p-Nitrosodimethylanilin ist ausserdem von Hartley[9]) untersucht. Bei einer Lösung von 0.150 g gleich 1 mg-Molecel in 100 cm³ Alcohol wird in Schichten von 30 bis 3 mm Alles absorbirt bis 6006 und von 520 resp. 510 an. Bei der Lösung in 500 Alcohol erscheint aber Licht im Ultraviolett bei etwa 334, d. h. es spaltet sich ein Absorptionsband ab, welches bei 15 mm Schicht von 5112—3343 reicht, sich zusammenzieht, so dass bei 5 mm Schicht seine Lage 5112—3522 ist. In den Lösungen 1 : 2500 und 1 : 12500 zieht das Band sich weiter zusammen, erreicht schliesslich bei 5 mm Schicht die Lage 4601—3920. Gleichzeitig ist die Endabsorption immer mehr zurückgegangen, so dass z. B. bei der Verdünnung 1 : 2500 5 mm Schicht vom Ultraviolett durchgelassen wird: 370 bis 285, bei: 1 : 125000 und 5 mm Schicht: 390—240. — Dies Verhalten der Substanz

1) W. Spring, Bull. acc. Belg. (3) 33. p. 165—195 (1896).
2) J. L. Soret, Arch. sc. phys. et nat. (2) 61. p. 322—359 (1878).
3) J. Pauer, Wiedem. Ann. 61. p. 363—379 (1897).
4) G. Krüss, Zs. f. physik. Chem. 2. p. 312—337 (1888).
5) G. Krüss und S. Oeconomides, Ber. chem. Ges. 16. p. 2051—2056 (1883).
6) V. Agafanoff, Arch. sc. phys. et nat. (4) 2. p. 349—364 (1896).
7) R. Brasch, Ber. chem. Ges. 24. p. 1610—1619 (1891).
8) E. Kock, Wiedem. Ann. 32. p. 167—171 (1887).
9) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. 85. p. 1010—1018 (1904).

ist Wood[1]) aufgefallen, und er hat ihre merkwürdigen optischen Eigenschaften genauer studirt.[2]) Er findet, dass ausser dem Hauptabsorptionsband noch zwei schwächere vorhanden seien, dass der Dampf ein Absorptionsband bei 340 $\mu\mu$ habe. — Endlich[3]) benutzt er den Körper, um in Verbindung mit Kobaltglas und grünem Glas einen Schirm herzustellen, der nur Ultraviolett durchlässt. — Hartley empfiehlt zu gleichem Zweck, und wohl besser, eine Lösung von Rosanilinhydrochlorid zu combiniren, welche 574—487 absorbirt.

Nitrosodimethyl-m-Bromanilin lässt nach Koek[4]) in dicker resp. dünner Schicht nur 671—510 resp. 716—505 durch.

Nitrosodimethyl-m-Chloranilin lässt nach demselben nur 671—507 resp. 716—501 hindurch.

Nitrosodimethyl-m-Jodanilin lässt nach demselben nur 671—516 resp. 716—506 hindurch.

Nitrosodiphenylamin lässt nach demselben nur 681—551 resp. 711—536 hindurch.

Nitrosoisobutylanilin lässt nach demselben nur 659—491 resp 735—482 hindurch.

Nitrosomethylanilin lässt nach demselben nur 682—487 resp. 735—476 hindurch.

Nitrosomethyl-o-Toluidin lässt nach demselben nur 735—495 resp. 767—486 hindurch.

p-Nitrosophenol ist von Hartley, Dobbie und Lauder[5]) untersucht. Sie finden zwei Bänder, 3612—2615 und 2573—2314; nachdem bei Verdünnung das zweite verschwunden ist, zieht sich das erste zusammen bis auf 3176—2864. Siehe Fig. 84.

Nitrosopropylanilin lässt nach Koek[4]) in dicker resp. dünner Schicht nur 659—491 resp. 735—482 hindurch.

Nitrosylchlorid siehe p. 366.

Nitrotoluol hat nach Spring[6]) im sichtbaren Spectrum zwei Bänder bei 6062 und 5912.

O.

Octan absorbirt nach Hartley und Huntington[7]) im Ultraviolett continuirlich von etwa 290 an. Coblentz[8]) findet im Ultraroth Linien und Bänder bei: 2.4 μ, 3.4 μ, 4.0, 5.8, 6.85, 7.3, 7.7—7.9, 8.6, 9.3, 10.4, 11.1—11.5, 12.3, 13.2—13.5, 13.8.

1) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **3**. p. 607—622 (1902).
2) R. W. Wood, Proc. Amer. Acad. **39**. p. 51—66 (1903).
3) R. W. Wood, Astrophys. J. **17**. p. 133—140 (1903).
4) E. Koek, Wiedem. Ann. **32**. p. 167—171 (1887).
5) W. N. Hartley, J. J. Dobbie and A. Lauder, Rep. Brit. Ass. 1902. p. 107.
6) W. Spring, Bull. acc. Belg. (3) **33**. p. 165—195 (1896).
7) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans. **170**, I. p. 257—274 (1879).
8) W. W. Coblentz, Astrophys. J. **20**. p. 207—223 (1904).

Octylalcohol absorbirt nach Hartley und Huntington[1]) continuirlich von etwa 3464 an.

Oele. Während die einzelnen Oele unter ihren Buchstaben aufgeführt sind, soweit Näheres bekannt ist, soll hier nur einiges Allgemeinere angeführt werden. Die fetten Oele zeigen sehr vielfach einen Gehalt an Chlorophyll durch Auftreten des ersten Bandes im Roth, oder auch mehrerer Bänder. Bei den ätherischen Oelen ist das nicht der Fall. Im Ultraroth zeigen alle Oele characteristische Absorptionsstreifen, im Ultraviolett nur wenige, die meisten nur continuirliche Absorption. Die Hauptarbeiten über Oele stammen von Müller[2]), Hartley und Huntington[3]), Donath[4]), Puccianti[5])).

Oenocyanin ist der Farbstoff der blauen Trauben von Mulder[6]) genannt worden, während Glenard[7]) von Oenolin spricht, welches nach Gautier[8]) der reine Farbstoff sein soll. Nach Vogel[9]) zeigt der neutrale alcoholische Extract aus den Schalen von Rothweinbeeren in dickerer Schicht Absorption der kürzeren Wellen von 627 an. Beim Verdünnen mit Alcohol treten aber zwei unscharfe Bänder auf: ein schwacher bei etwa 610, ein stärkerer zwischen D und E. Bei Verdünnen mit Wasser verschwindet der erste Streif, der zweite zeigt Spuren einer Zweitheilung. Mit einer Spur Ammoniak entsteht ein starkes Band C bis D, Absorption von b an. Alaunzusatz erzeugt einen Streif D 1/2 E bis F, Endabsorption erst von G an. Anders verhält sich der Farbstoff des vergohrenen Weins. Siehe unter Rothwein.

Olivenöl ist im Ultraroth vielfach untersucht. Donath[10]) findet Absorptionsbänder bei 1.7 μ und 2.25 μ, ebenso Puccianti[5]) bei 1.7 und 2.3 μ. Genauer untersuchen Abney und Festing[11]). Sie finden Linien und Bänder mit der in Klammer beigefügten Intensität: L 867 (1/2), 895—907 (0—1), 918—958 (1), 958—1040 (0—1/4), 1040 (1).

Opiansäure zeigt nach Reynolds[12]) in Schwefelsäure ein Band auf D mit Schatten bis D 1/2 B, ein Band kurz vor F, Absorption der kürzeren Wellen.

Orange II siehe Tropäolin.

Orleans, die Beeren von Bixa orellana. Nach Vogel[9]) zeigt die alcoholische

1) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans. **170**, I. p. 257—274 (1879).
2) J. Müller, Polytechn. J. **198**. p. 529—531 (1870).
3) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Proc. Roy. Soc. **31**. p. 1—25 (1880).
4) B. Donath, Wiedem. Ann. **58**. p. 608—661 (1896).
5) L. Puccianti, Nuovo Cim. (4) **11**. p. 241—278 (1900).
6) G. J. Mulder, Die Chemie des Weines, Leipzig bei Weber 1856.
7) A. Glénard, C. R. **47**. p. 268—269 (1858).
8) A. Gautier, C. R. **86**. p. 1507—1510 (1878).
9) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse ... Berlin 1889.
10) B. Donath, Wiedem. Ann. **58**. p. 608—661 (1896).
11) W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Trans. **172**. III. p. 887—918 (1881).
12) J. E. Reynolds, Chem. News. **28**. p. 19—51 (1868).

Lösung zwei schwache Streifen, bei b $^1/_2$ F bis F und F bis F $^1/_2$ G. In Aether liegen die Streifen nach kürzerer Wellenlänge hin.

Orseille, der Farbstoff aus verschiedenen Flechten, namentlich Lecanora und Roccella tinctoria. Diese enthalten eine Anzahl Flechtensäuren, aus welchen sich durch Alkalien schliesslich Orcin bildet, das durch Luft und Ammoniak Orceïn bildet, den eigentlichen Farbstoff in der Orseille, welche auch Cudbear oder Persio genannt wird. Genauere Angaben über das Spectrum fehlen; Hagenbach[1]) sieht in Aether oder Alcohol Bänder bei 604—576, Maximum 583 und 544—486; bei Zusatz von Ammoniak: 600—565, 518—533, 533—486. Lubarsch[2]) sieht in Aether auch drei Bänder: Girard und Pabst[3]) finden Absorption von B an, die ein Maximum bei D $^1/_3$ E, ein Minimum kurz vor E erreicht. Bei alkalischer Orseille sei Absorption von C $^1/_2$ D bis D $^1/_2$ E und von F an. Macagno[4]) sieht Absorption von 589 an, die bei 570 vollständig werde. Auch Brewster[5]) und Haerlin[6]) machen Angaben.

Orseillin, ein künstlicher Farbstoff, hat nach Formánek[7]) je nach der Herkunft einen Absorptionsstreifen, der in Wasser bei 506, 520 oder 522 liegt, in Alcohol bei 507, 503 oder 515 und 525. Eder[8]) giebt für Orseillin ein Band 590—580 an.

Orthokresol ist von Hartley[9]) untersucht; es besitzt ein Absorptionsband 2906—2424, welches sich bei Verdünnung auf 2836—2609 zusammenzieht, während die Endabsorption allmählich bis 220 zurückgeht. Siehe Fig. 38.

Orthonitrophenol absorbirt nach Hartley und Huntington[10]) in dicker Schicht von etwa 390 an. Bei Verdünnung auf 1 : 25000 beginnt ein Band sich abzuspalten, dessen Mitte bei etwa 360 liegt. Bei 1 : 36000 löst sich ein zweites Band ab, etwa 315 bis 250, welches bis zu einer Verdünnung 1 : 120000 erkennbar bleibt.

Orthooxymalachitgrün giebt nach Formánek[11]) in Wasser ein Doppelband bei 6207. Bei Zusatz von Kalilauge sind zwei Bänder vorhanden: 6058 und 5603. In Alcohol liegt ein Band bei 6177.

Orthotoluidin hat nach Hartley[12]) bei starker Verdünnung (1 : 525) ein Ab-

1) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 65—98, 232—257, 375—405, 508—538 (1872).
2) O. Lubarsch, Pogg. Ann. **153**. p. 420—440 (1874).
3) Ch. Girard et Pabst, C. R. **101**. p. 157—160 (1885).
4) H. Macagno, Chem. News. **43**. p. 202—203 (1881).
5) D. Brewster, Phil. Mag. (4) **24**. p. 441—447 (1862).
6) J. Haerlin, Pogg. Ann. **118**. p. 70—78 (1863).
7) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis . . . Berlin 1900.
8) J. M. Eder, Wien. Ber. **94**. II. p. 378—403 (1886).
9) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **53**. p. 641—663 (1888).
10) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans. **170**. I. p. 257—274 (1879).
11) J. Formánek, Zs. f. Farben- und Textil-Chemie. **2**. Heft 7, 8, 9 (1903).
12) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **47**. p. 685—757 (1885).

sorptionsband, 300—263, welches sich allmählich zusammenzieht bis 298—290. Siehe Fig. 36.

Orthotoluidinhydrochlorid zeigt nach demselben ein Band 371—226. Siehe Fig. 36, punctirte Curve.

Orthoxylol giebt nach demselben ein Band 2768—2310, welches sich bei Verdünnung zusammenzieht auf 273—268, während die Endabsorption bei 227 beginnt. Siehe Fig. 29. Pauer[1]) findet in der alcoholischen Lösung zwei Bänder: 2735—2700 und 2660—2615. Der Dampf soll zwei Linien zeigen: 2625 und 2630. Im Ultraroth findet Puccianti[2]) Absorptionsmaxima mit den in Klammer beigefügten Stärken in Prozenten: 0.77 μ (5%), 0.9 (7%), 1.2 (12%), 1.45 (12%), 1.71 (65%), 2.05 (21%), 2.18 (84%), 2.33 (96%), 2.44 (89%), 2.5 (90%), 2.62 (92%). — Auch Coblentz[3]) behandelt diesen Theil des Spectrums, er findet: 1.7 μ, 2.15, 2.3, 3.1,—3.3, 3.4, 5.3, 6.1, 6.35, 6.55, 6.9, 7.25, 8.6, 9.0, 9.6, 10.2—10.4, 11.8—12.0, 12.55, 13.1.

Oxalsäure. Es liegen nur Angaben über die continuirliche Absorption im Ultraviolett vor: nach Hartley und Huntington[4]) beginnt sie in 10% Lösung bei etwa 320. Magini[5]) findet für 1 cm Schicht: Lösung normal 3009, $^1/_{10}$ normal 2706, $^1/_{50}$ normal 2344, $^1/_{100}$ normal 2300.

α-Oxyanthraflavon = Isopurpurin, und β-Oxyanthraflavon = Oxyanthraxanthin, haben beide nach Rosenstiehl[6]) zwei Absorptionsstreifen, zwischen C und B und zwischen D und F. Bei ersterem beginnt die Absorption der kürzeren Wellen bei G, bei letzterem schon bei E. Siehe auch bei Isopurpurin.

Oxyanthragallol. Nach Noah[7]) zeigt das in Benzol lösliche Oxyanthragallol zwei Bänder: D$^1/_2$E und b$^1/_2$F; das in Benzol unlösliche hat das erste Band auf b, das zweite sehr schwache kurz vor F; daran schliesst sich Absorption der kürzeren Wellen.

Oxyanthraxanthin, siehe Oxyanthraflavon.

α-Oxybenzalacetophenon ist von A. E. Smith[8]) untersucht: es sind zwei Bänder vorhanden 3810—2889 und 2719—2322, die sich allmählich zusammenziehen auf 3623—3185 und 2560—2439.

Oxybenzoësäuren hat Hartley[9]) untersucht. Die Orthosäure siehe unter Salicylsäure. Die Metoxybenzoësäure hat ein starkes Band 3245—2613, welches bei Verdünnung auf 1:600 sich zusammenzieht auf 3059—2976.

1) J. Pauer, Wiedem. Ann. **61**. p. 363—379 (1896).
2) L. Puccianti, Nuovo Cim. (4) **11**. p. 241—278 (1900).
3) W. W. Coblentz, Astrophys. J. **20**. p. 207—223 (1904).
4) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans. **170**. I. p. 257—274 (1879).
5) R. Magini, Nuovo Cim. (5) **6**. p. 343—370 (1903).
6) A. Rosenstiehl, Bull. soc. chim. (2) **29**. p. 100—114, 434—443 (1878).
7) E. Noah, Ber. chem. Ges. **19**. p. 2337—2340 (1886).
8) A. E. Smith, Rep. Brit. Ass. 1901. p. 208—240.
9) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **53**. p. 641—663 (1888).

Dann erscheint noch ein zweites Band 2466—2321, welches sich auf 2450—2329 begrenzt. Die Absorption der Paroxybenzoësäure ist wesentlich verschieden: Es tritt ein Band 2836—2265 auf, welches nur bei der stärksten Verdünnung schmaler wird, 2572—2393. Siehe Fig. 40.

o-Oxycarbanil. Nach Hartley und Dobbie[1] zeigt sich ein Band 2898—2150, welches sich bei Verdünnung auf 2755—2645 zusammenzieht. Siehe Fig. 44. Der Aethyläther des Körpers kommt in zwei Formen vor: Die Ketoform giebt ein Band 2915—2430, welches sich auf 2806—2668 zusammenzieht, während die Enolform das Band 2802—2571, resp. 2753—2617 zeigt.

o-Oxycarbonsäuredibromdiphenazon. Nach Möhlau und Uhlmann[2] ist Absorption von D ½ E bis F ⅓ G mit Maximum bei E ½ F vorhanden. Das Na-Salz absorbirt bis E, zeigt zwei Maxima bei B und D.

γ-Oxycarbostyril liefert nach Friedländer und Weinberg[3] in Ammoniak einen blauen Farbstoff, der in Chloroform ein Absorptionsspectrum zeigt, welches dem von Indigoblau sehr ähnlich ist.

Oxychrysazin hat nach Krüss[4] in Schwefelsäure vier Bänder: 6761, 5718, 5297, 4916.

Oxydibromdiphenazon absorbirt nach Möhlau und Uhlmann[2] von D ½ E bis F ⅔ G, Mazimum bei F. Das Na-Salz absorbirt von A bis D ½ E, Maximum auf D.

Oxyhydrastinin hat nach Dobbie und Lauder[5] in Alcohol ein Band 3264—2840, welches sich allmählich auf 3177—2872 zusammenzieht. Siehe Fig. 65.

m-Oxymethylindigo zeigt nach Krüss und Oeconomides[6] in Schwefelsäure ein Band bei 6508.

Oxynarcotin. Hartley[7] findet ein Band 3008—2568 in frischer Lösung. In einer alten Lösung aber zeigte sich ein Band 3156—2740.

Oxynaphtodibromphenazon absorbirt nach Möhlau und Uhlmann[2] von D ½ E bis hinter G mit dem Maximum bei E ½ G. Das Na-Salz absorbirt von C bis F ⅓ G, zeigt zwei Maxima, kurz vor D und dicht hinter F.

Oxysulfomolybdate absorbiren nach Krüss[8] einseitig die kürzeren Wellen.

Ozon siehe § 259.

1) W. N. Hartley and J. J. Dobbie, Trans. chem. soc. **77**. p. 839—845 (1900).
2) R. Möhlau und K. Uhlmann, Liebigs Ann. **289**. p. 90—130 (1895).
3) P. Friedländer und A. Weinberg, Ber. chem. Ges. **15**. p. 2679—2685 (1882).
4) G. Krüss, Zs. f. physik. Chem. **2**. p. 312—337 (1888).
5) J. J. Dobbie und A. Lauder, Trans. chem. soc. **83**. p. 605—625 (1903).
6) G. Krüss und S. Oeconomides, Ber. chem. Ges. **16**. p. 2051—2056 (1883).
7) W. N. Hartley, Phil. Trans. **176**. p. 471—521 (1885).
8) G. Krüss, Liebigs Ann. **225**. p. 1—57 (1884).

P.

Papaverin ist zuerst von Stokes[1]) beobachtet, dann von Hartley[2]), endlich von Dobbie und Lauder[3]). Bei stärkerer Concentration ist ein Band 3335—3035 sichtbar. Bei der Verdünnung 1:2500 ist es verschwunden, dann ist ein zweites 2476—2311 vorhanden. Siehe Fig. 55. Vogel[4]) giebt an, Papaverin in concentrirter Schwefelsäure gebe eine violette Lösung, die besonders Grün absorbirt. Wenn eine Spur übermangansaures Kali vorhanden, so ist die Lösung blaugrün, giebt ein Band auf D. Erhitzt man die schwefelsaure Lösung, so erhält man ein Band B bis D $^3/_4$ E und Absorption der kurzen Wellen.

Papaver Rhoeas, Mohn, enthält in seinen Blüthenblättern einen rothen Farbstoff, der zur Weinfälschung benutzt werden soll. v. Lepel[5]) findet im Spectrum Absorptionsbänder bei D $^2/_3$ E und b $^1/_2$ F, mit Alkali bei D $^1/_5$ E, b $^9/_{10}$ F. Nach Müller[6]) wird nur Licht zwischen C und D durchgelassen, mit Säure nur zwischen C und C $^1/_2$ D, mit Alkali aber zwischen C und b $^1/_2$ F. — Auch Uffelmann[7]) bespricht das Spectrum.

Paraffin lässt nach Rubens und Nichols[8]) die Reststrahlen des Steinsalz (51 μ) hindurch.

Paraffinöl absorbirt nach Nutting[9]) von etwa 410 an, stark von 400 an.

Parakresol zeigt nach Hartley[10]) ein Absorptionsband 2976—2424, welches sich bei Verdünnung auf 2918—2609 zusammenzieht. Siehe Fig. 38.

Paraldehyd wurde im Ultraroth von Abney und Festing[11]) untersucht. Sie finden Linien und Bänder mit der in Klammer beigefügten Intensität, die von 0 bis 1 wächst: L 732 ($^1/_2$), L 867 ($^1/_2$), B 895—913 (0—1—0), B 980—1177 (0—$^3/_4$), darin: B 980—992 (0—$^1/_2$—0), L 983 (1), B 998—1001 (0—$^1/_2$—0), L 1001 (1), L 1040 (1), B 1040—1061 (0—1—0), L 1061 (1), B 1090—1103 (0—1—0), B 1143—1156 (0—1—0), B 1162—1171 (0—1—0), 1177 (1). Siehe Tafel II.

Paramethylerythrooxyanthrachinon zeigt nach Krüss[12]) in Chloroform ein Band 5235 und Absorption von 5060 an, in Schwefelsäure ein Band 5523.

Paranitromalachitgrün giebt nach Formánek[13]) in Alcohol ein Band bei 6370.

1) G. G. Stokes, Phil. Trans. **152**. II. p. 599—619 (1862).
2) W. N. Hartley, Phil. Trans. **176**. p. 471—521 (1885).
3) J. J. Dobbie and A. Lauder, Trans. chem. soc. **83**. p. 605—625 (1903).
4) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse . . . Berlin 1889.
5) F. v. Lepel, Ber. chem. Ges. **11**. p. 1552—1556 (1878).
6) N. J. C. Müller, Pringsheim. Jahrb. f. wiss. Bot. **20**. p. 78—105 (1888).
7) J. Uffelmann, Arch. f. Hygiene. **1**. p. 442—499, **2**. p. 196—222 (1883, 1884).
8) H. Rubens und E. F. Nichols, Wiedem. Ann. **60**. p. 418—462 (1897).
9) P. G. Nutting, Physic. Rev. **13**. p. 193—202 (1901).
10) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **53**. p. 641—663 (1888).
11) W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Trans. **172**. III. p. 887—918 (1881).
12) G. Krüss, Zs. f. physik. Chem. **2**. p. 312—337 (1888).
13) J. Formánek, Zs. f. Farben- und Textil-Chemie. **2**. Heft 7, S. 9 (1903).

Paranitrophenol erzeugt nach Hartley und Huntington[1]) in Wasser ein breites Absorptionsband von etwa 390—274 und Endabsorption von etwa 240 an. Bei starker Verdünnung auf 1:60000 zieht sich das Band bei etwa 325 zusammen, die Endabsorption weicht zurück.

Paratoluchinolinroth giebt nach Vogel[2]) in Alcohol zwei Bänder, dessen erstes bei 5325 liegt.

Paratoluidin giebt nach Hartley[3]) bei grösserer Concentration Absorption von 3215 an. Bei Verdünnung auf 1:500 erscheint ein Band 3171—2701, welches sich allmählich zusammenzieht auf 3008—2863. Bei 1:600 ist es verschwunden, dann tritt ein zweites Band 2568—2259 auf, welches sich auf 2179—2310 zusammenzieht. Das Hydrochlorid beginnt erst bei 2740 zu absorbiren, hat ein Band 2740—2352, welches sich zu 2701—2427 zusammenzieht, bei Verdünnung 1:100 verschwunden ist. Siehe Fig. 37.

Paraxylol hat nach Hartley[3]) in Alcohol ein sehr characteristisches Absorptionsspectrum. Bei Verdünnung 1:1225 sind zwei scharfe Bänder 2749—2731 und 2701—2653 vorhanden. Die Endabsorption beginnt bei etwa 226. Siehe Fig. 31. Pauer[4]) findet in der alcoholischen Lösung fünf Bänder, welche liegen bei: 2765—2735, 2700—2680, 2670—2650, 2630—2620, 2617—2605. Im Dampf sollen zahlreiche Linien zwischen 274 und 253 vorhanden sein; wahrscheinlich handelt es sich um ein Bandenspectrum. Vergl. p. 369. Im Ultraroth findet Puccianti[5]) Bänder mit der in Klammer beigefügten Stärke der Absorption in Procenten: 0.74 μ (6%), 0.86 (3%), 0.91 (3%), 1.22 (10%), 1.41 (10%), 1.71 (69%), 1.81 (18%), 2.06 (20%), 2.18 (72%), 2.31 (doppelt, 98%), 2.5 (98%), 2.61 (85%). Coblentz[6]) sieht Linien und Bänder bei: 1.7 μ, 2.0, 2.4, 3.2, 3.4, 5.2, 6.2, 6.3, 6.75, 6.9, 7.2, 8.95, 9.5, 9.75, 10.1—10.3, 13.6.

Paroxybenzoesäure in Alcohol absorbirt nach Hartley[7]) von etwa 2976 an. Bei Verdünnung auf 1:600 erscheint ein Band 2836—2265, welches bei 1:625 wieder verschwindet. Siehe Fig. 10.

Paroxymalachitgrün giebt nach Formánek[8]) in Wasser ein Doppelband bei 6021; bei Zusatz von Kalilauge treten zwei Bänder 5687 und 5152 auf. In Alcohol sind die Zahlen: 5991 resp. 5585 und 5152.

Patchouliöl absorbirt nach Hartley und Huntington[9]) continuirlich von

1) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans. **170**, I. p. 257—274 (1879).
2) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse . . . Berlin 1889.
3) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **47**. p. 685—757 (1885).
4) J. Pauer, Wiedem. Ann. **61**. p. 363—379 (1896).
5) L. Puccianti, Nuovo Cim. (4) **11**. p. 241—278 (1900).
6) W. W. Coblentz, Astrophys. J. **20**. p. 207—223 (1904).
7) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **53**. p. 641—663 (1888).
8) Formánek, Zs. f. Farben- u. Textil-Chemie. **2**. Heft 7, 8, 9 (1903).
9) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Proc. Roy. Soc. **31**. p. 1—25 (1880).

etwa 274 an. Eine andere Sorte absorbirte schon von 320 an, eine dritte blau gefärbte gab ein Band bei 271.

Pentamethylmonophenylpararosanilin (HCl-Salz) giebt nach Katz[1]) in Chloroform Bänder bei 5835 und 515, in Alcohol bei 587 und 515, in Aether bei 589 und 515, in Wasser bei 593 und 515, in Benzol bei 620 und 518.

Pentoxyanthrachinon in Aceton zeigt nach Noah[2]) zwei Bänder, auf E und auf F. Siehe auch Graebe und Philips.[3])

Pentosen mit Salzsäure und etwas Phloroglucin erwärmt zeigt ein Absorptionsband zwischen D und E nach Tollens.[4])

Pepton, Wittes — in Wasser giebt nach Blyth[5]) ein Absorptionsband 2875—2643, welches sich bei Verdünnung auf 2875—2826 zusammenzieht.

Perkins Violett oder Mauveïn giebt nach Vogel[6]) in Alcohol ein Band von D bis E.

Persio = Cudbear = Orseille. Siehe unter Orseille.

Petroleum ist im Ultraroth von Donath[7]) untersucht. Er findet Absorptionsmaxima bei 1.75 μ und 2.35 μ. Puccianti[8]) findet dasselbe. Schönn[9]) sieht im sichtbaren Theil zwei scharfe Linien zwischen C und D, Spring[10]) ein Band bei 6167. Nach Hagenbach[11]) wird das violette Ende des Spectrums absorbirt.

Pfefferöl giebt nach Hartley und Huntington[12]) ein Band bei etwa 175 $\mu\mu$.

Pfeffermünzöl wird nach Tichomirow[13]) mit Essigsäure und concentrirter Salpetersäure grün, dann blau und zeigt dann zwei Absorptionsbänder zu beiden Seiten von D. Nach Vogel[6]) wird die Lösung später grün, zeigt dann ein Band im äussersten Roth.

Phenanthren ist von Hartley[14]) untersucht. Bei Verdünnung 1 : 1000 erscheinen fünf schmale Bänder zwischen etwa 375 und 325, während bei etwa 310 continuirliche Absorption beginnt. Die Bänder verschwinden bei 1 : 6000, die continuirliche Absorption weicht langsam zurück. Bei 1 : 50000 spaltet sich dann ein scharfes Band bei etwa 295 ab. Bei 1 : 200000 besteht dies Band noch in voller Schärfe, die continuirliche Ab-

1) G. J. Katz, Dissert. Erlangen 1898.
2) E. Noah, Ber. chem. Ges. **19**. p. 751—755 (1886).
3) C. Graebe und A. Philips, Liebigs Ann. **276**. p. 21—35 (1893).
4) B. Tollens, Ber. chem. Ges. **29**, 2. p. 1202—1209 (1896).
5) A. W. Blyth, Trans. chem. soc. **75**. p. 1162—1166 (1899).
6) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse . . . Berlin 1889.
7) B. Donath, Wiedem. Ann. **58**. p. 608—661 (1896).
8) L. Puccianti, Nuovo Cim. (4) **11**. p. 241—278 (1900).
9) J. L. Schönn, Pogg. Ann. Ergänzungsbd. **8**. p. 670—675 (1878).
10) W. Spring, Bull. acc. Belg. (3) **33**. p. 165—195 (1896).
11) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 65—89, 232—257, 375—405, 508—538 (1872).
12) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Proc. Roy. Soc. **31**. p. 1—25 (1880).
13) W. Tichomirow, Chem. Centrbl. (3) **19**. p. 1137—1438 (1888).
14) W. N. Hartley, J. chem. soc. **39**. p. 153—168 (1881).

sorption ist bis etwa 260 zurückgewichen, bei 226 beginnt etwas Licht zu erscheinen, während dahinter die Absorption weiter besteht. Offenbar spaltet sich also ein neues breites Band, etwa 257—232 ab.

Phenol hat nach Coblentz[1]) ein starkes Band bei 2.97 μ. Im sichtbaren Spectrum liegen nach Russell und Lapraik[2]) Bänder bei 710—700, 608—602. Im Ultraviolett ist der Stoff zuerst von Hartley und Huntington[3]) untersucht, dann von Hartley, Dobbie und Lander[4]). Es zeigt sich ein starkes Band 2916—2431 und Endabsorption von 2421 an. Bei stärkerer Verdünnung zieht sich das Band auf 2835—2615 zusammen, die Endabsorption beginnt dann bei 2266. Siehe Fig. 49.

Phenolphtaleïn färbt sich bekanntlich mit Alkalien roth, zeigt dann nach Vogel[5]) ein Band 584—539.

Phenylbromid zeigt nach Abney und Festing[6]) im Ultraroth folgende Linien und Bänder, deren Intensität in Klammer von 0 bis 1 wachsend beigefügt ist: L 710 (½), L 867 (½), B 867—872 (½), B 872—885 (1—0), B 963—? (0—½), B 1020 (1), B 1040 (1), B 1066 (1), B 1096—1105 (1), B 1137—1149 (1). Siehe Tafel III.

Phenylen-naphtylenimid giebt nach Nickels[7]) im Absorptionsspectrum zwei Bänder.

Phenylisonaphtophenazoniumchlorid absorbirt nach Kehrmann[8]) von 507 $\mu\mu$ an.

Phenylnaphtophenazonium absorbirt nach Kehrmann und Nüesch[9]) die kürzeren Wellen von der scharfen Grenze 512 an.

Phenylnilblauchlorhydrat absorbirt nach Nietzki und Rossi[10]) bei etwa 740—495 und von 480 an, in starker Verdünnung bei 697—570.

Phenylpropylalcohol hat nach Abney und Festing[6]) folgende Linien und Bänder im Ultraroth: L 716 (¼), B 867—873 (0—¼), B 873—879 (1), B 879—887 (½—0), B 915—921 (0—¼), B 921—942 (¼—1—¼), B 942—967 (¼), L 949 (½), B 967—992 (¼—0), B 992—1011 (1—½), 1011—1040 (½), 1040 (1). Siehe Tafel III.

Phlorizin ist zuerst von Stokes[11]) untersucht, die Spectra der Lösungen in Ammoniak und Schwefelsäure sind abgebildet. Dann haben Hartley und Huntington[3]) eine Messung vorgenommen. Es zeigt sich ein starkes

1) W. W. Coblentz, Astrophys. J. **20**. p. 207—223 (1904).
2) W. J. Russell and W. Lapraik, J. chem. soc. **39**. p. 168—173 (1881).
3) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans. **170**. I. p. 257—274 (1879).
4) W. N. Hartley, J. J. Dobbie and A. Lauder, Trans. chem soc. **81**. p. 929—939 (1902).
5) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse . . . Berlin 1889.
6) W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Trans. **172**. III. p. 887—918. (1881).
7) B. Nickels. Chem. News. **41**. p. 52 u. 95—97 (1879).
8) F. Kehrmann, Arch. sc. phys. et nat. (4) **10**. p. 97—111 (1900).
9) F. Kehrmann und P. Nüesch, Ber. chem. Ges. **34**. 2. p. 3099—3104 (1901).
10) R. Nietzki und A. Rossi, Ber. chem. Ges. **25**. p. 2994—3005 (1892).
11) G. G. Stokes, Phil. Trans. **152**. II. p. 599—619 (1862).

Band von 330 bis 257, Endabsorption von etwa 232 an. Das Band bleibt bis zur Verdünnung 1:50000 deutlich. — Nach Vogel[1]) ist die Lösung in Schwefelsäure gelb ohne characteristische Absorption. Aber in „Fröhdes Reagens" (Molybdänsäure und Schwefelsäure) tritt Blaufärbung ein, und dann sieht man einen Streif auf D, ein breites Band auf F.

Phloroglucin ist von Hartley, Dobbie und Lauder[2]) gemessen. Es zeigt sich ein Band 2718—2573, Endabsorption, die von 250 an langsam zurückweicht. Siehe Fig. 48.

Phloroglucin-Trimethyläther giebt nach denselben ein mit dem vorigen identisches Spectrum. Siehe Fig. 48.

Phloxin = Tetrabromdichlorfluoresceïnkalium, zeigt nach Vogel[1]) zwei Absorptionsstreifen im Gelb und Grün. Acworth[3]) giebt ihre Lage in Gelatine zu 562 und 528 an. Eine grosse Anzahl Sorten Phloxin bespricht Formánek[4]). Phloxin R von Meister, Lucius und Brüning giebt in Wasser 517 und 483, in Alcohol 530 und 491. Die 11 anderen angeführten Phloxine aber zeigen drei Bänder; z. B. der Farbstoff der Actiengesellschaft für Anilinfabrication in Berlin giebt: in Wasser 551, 526, 499, in Aethylalcohol 561, 533, 495. Mit Salpetersäure wird die Lösung gelb, zeigt 523, 487, 456; mit Ammoniak sieht man: 650, 530, 493. In Amylalcohol: 566, 541, 502; mit Salpetersäure 526, 489, 457, mit Ammoniak: 563, 536, 497. — Die übrigen Phloxine verhalten sich ähnlich, nur liegen die Bänder nach etwas kürzeren Wellenlängen.

Phosgenpyronin. Ein solcher Farbstoff aus Dimethylaminophenol zeigt nach Meyenburg[5]) einen Absorptionsstreif, der bei D scharf beginnt, bis F langsam abnimmt.

Phosphin, das Chlorhydrat des Chrysanilin, giebt nach Formánek[4]) in Wasser Bänder bei 484 und 459, in Alcohol bei 483 und 463.

Phosphortrichlorid ist nach Julius[6]) für Wellenlängen bis 9 μ vollkommen durchlässig. Dann aber folgen zwei sehr starke Absorptionsstreifen bei etwa 10 μ und 16 μ. Martens[7]) findet, im Ultraviolett beginne Absorption bei 263. In Kohlenstofftetrachlorid gelöst erzeuge PCl_3 ein Absorptionsband bei 245.

Phtalsäure in Wasser ist von Hartley und Huntington[8]) untersucht. Es ist starke Absorption von etwa 300 an vorhanden, in welcher Anfangs ein schwaches Band bei etwa 280 sichtbar ist. Die Absorption von 257

1) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse ... Berlin 1889.
2) W. N. Hartley, J. J. Dobbie and A. Lauder, Trans. chem. soc. 81. p. 929—989 (1902).
3) J. J. Acworth, Wiedem. Ann. 42. p. 371—406 (1891).
4) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis ... Berlin 1900.
5) F. v. Meyenburg, Ber. chem. Ges. 29, 1. p. 501—513 (1896).
6) W. H. Julius, Verh. k. Akad. v. Wet. Amsterdam. 1892, I.
7) F. F. Martens, Verh. Phys. Ges. Berlin. 4. p. 138—166 (1902).
8) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans. 170, I. p. 257—274 (1879).

an bleibt selbst bei Verdünnung 1 : 300000 bestehen. Etwa dieselben Resultate findet Magini.[1])

Phytolacca decandra; deren Beeren, welche Kermesbeeren oder Alkermesbeeren genannt werden, enthalten einen Farbstoff, der zur Weinfälschung benutzt wird. Nach Vogel[2]) zeigt der Farbstoff in wässriger, besser in alcoholischer Lösung zwei Bänder auf D $^1/_3$ E und F. Hasterlik[3]) zeichnet das Spectrum mit den Maximis bei D $^1/_2$ E und b $^2/_3$ F. Bei Zusatz von Salzsäure wird die Absorption viel stärker, überdeckt das ganze Blau und Violett, beginnt bei D, ist aber bei b $^1/_2$ F etwas schwächer. Bei Zusatz von Ammoniak sind wieder nur zwei Bänder sichtbar, die bei D $^1/_4$ E und b $^1/_3$ F liegen. Weitere Beschreibungen findet man bei Sorby[4]) und Macagno.[5]).

Picolin ist zuerst von Soret[6]) im Ultraviolett untersucht, dann von Hartley[7]) und endlich noch einmal[8]) von demselben. Nach der letzten Messung ist ein breites Band von 2793—2310 vorhanden, welches bis zur Verdünnung 1 : 500 Alcohol bestehen bleibt. Siehe Fig. 33. Das Ultraroth prüft Coblentz[9]); er findet Linien und Bänder bei: 1.7 μ, 2.2, 2.45, 2.95, 3.4, 5.05, 6.3, 6.75, 6.85, 7.0, 7.3, 7.75, 8.15, 8.7, 9.1, 9.55, 10.0, 10.5, 11.25, 11.8, 12.4, 13.25, 14.3.

Pikrinsäure = Trinitrophenol, ist sehr oft untersucht, so von Haerlin[10]), Melde[11]), Phipson[12]), Krüss[13]), Boehlendorff[14]), Knoblauch[15]), Buss[16]). Es ist nur Absorption der kürzeren Wellen vorhanden, die z. B. nach Krüss bei 484, nach Knoblauch bei 489 beginnt. Buss findet dass bei sehr starker Verdünnung ein Band 375—335, Maximum 360, sichtbar wird.

Pikrotoxin ist von Hartley[17]) untersucht, es ist im Ultraviolett äusserst durchlässig.

1) R. Magini, Nuovo Cim. (5) **6.** p. 343—370 (1903).
2) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse ... Berlin 1889.
3) A. Hasterlik, Dissert. Erlangen 1889.
4) H. C. Sorby, Quart. J. microsc. Sc. **9.** p. 358—383 (1869).
5) J. Macagno, Mem. spettr. Ital. **10.** p. 35—40, 108—112 (1881); Chem. News. **43.** p. 169—170, 202—203 (1881).
6) J. L. Soret, Arch. sc. phys. et nat. (3) **9.** p. 513—554 (1883).
7) W. N. Hartley, J. chem. soc. **41.** p. 45—49 (1882).
8) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **47.** p. 685—757 (1885).
9) W. W. Coblentz, Astrophys. J. **20.** p. 207—223 (1904).
10) J. Haerlin, Pogg. Ann. **118.** p. 70—78 (1863).
11) F. Melde, Pogg. Ann. **126.** p. 264—285 (1865).
12) T. L. Phipson, J. chem. soc. (2) **7.** p. 324—327 (1869).
13) G. Krüss, Ber. chem. Ges. **15.** p. 1243—1249 (1882).
14) W. Boehlendorff, Dissert. Erlangen 1890.
15) O. Knoblauch, Wiedem. Ann. **43.** p. 738—783 (1891).
16) O. Buss, Dissert. Bern 1898.
17) W. N. Hartley, Phil. Trans. **176.** p. 471—521 (1885).

Pilocarpinnitrat ist von Dobbie[1]) untersucht. Hartley[2]) weist darauf hin, dass das gefundene Band von der Salpetersäure herrühre.

Piperidin hat Hartley[3]) untersucht; er findet continuirliche Absorption der kürzeren Wellen von etwa 274 an. Coblentz[4]) findet ein Band im Ultraroth bei 3 μ.

Piperin hat zuerst Stokes[5]) in Schwefelsäure untersucht, dann Hartley[6]) in Alcohol; er findet ein Absorptionsband zwischen 360 und 270.

Piperonylsaure. Nach Dobbie und Lauder[7]) besitzt die alcoholische Lösung zwei Bänder: 3134—2840 und 2755—2439. Siehe Fig. 70.

Platinchlorid absorbirt nach Vogel[8]) einseitig das Blau. — Kaliumplatinchlorid zeigt ein verwaschenes Band auf F und einseitige Absorption des Blau.

Polychroit, der Farbstoff des Safrans nach Bernard (Quadrat[9]). Siehe bei Safran.

Polysanderholz-Extract giebt nach Lubarsch[10]) Absorptionsbänder B—C, C ²/₃ D, wachsende Absorption von D ¹/₃ E an.

Ponceau R. Es sind zahlreiche Farbstoffe durch Combination von β-Naphtoldisulfosäure R und Diazobenzol oder seinen höheren Homologen hergestellt worden, welche den Namen Ponceau mit Buchstaben oder Ziffern tragen. Girard und Pabst[11]) geben für Ponceau R Absorption zwischen D ²/₃ E und F ¹/₂ G an, mit Maximum bei E ¹/₂ F; für Ponceau RR langsam wachsende Absorption von D ²/₃ E an. Formánek[12]) giebt die Spectra für viele Arten Ponceau, die meist in Wasser zwei Bänder haben, etwa bei 540 und 500.

Praseodym, siehe § 338.

Preussisch Blau. Brewster[13]) und Pitcher[14]) geben Zeichnungen des Absorptionsspectrums. Nach letzterem ist Absorption beider Enden vorhanden, das Maximum der Durchlässigkeit liegt bei etwa b.

Primerose (Eosinäthyläther) hat nach Vogel[8]) einen starken Streif bei D ¹/₂ E, einen schwachen bei b ¹/₂ F. Formánek[12]) giebt in Wasser: 519 und 485, in Alcohol 535 und 497. Zusatz von Salpetersäure färbt gelb, dann zeigt eine dicke Schicht: 516, 480, 449.

1) H. W. Dickinson Jowett, Trans. chem. soc. **83**. p. 438—464 (1903).
2) W. N. Hartley, Proc. chem. soc. **19**. p. 122—124 (1903).
3) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **47**. p. 685—757 (1885).
4) W. W. Coblentz, Astrophys. J. **20**. p. 207—223 (1904).
5) G. G. Stokes, Phil. Trans. **152**. II. p. 599—619 (1862).
6) W. N. Hartley, Phil. Trans. **176**. p. 471—521 (1885).
7) J. J. Dobbie and A. Lauder, Trans. chem. soc. **83**. p. 605—625 (1903).
8) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse . . . Berlin 1889.
9) Bernard Quadrat, J. f. pract. Chem. **56**. p. 68—71 (1852).
10) O. Lubarsch, Pogg. Ann. **153**. p. 420—440 (1874).
11) Ch. Girard et Pabst, C. R. **101**. p. 157—160 (1885).
12) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis . . . Berlin 1900.
13) D. Brewster, Phil. Mag. (4) **24**. p. 441—447 (1862).
14) F. B. Pitcher, Amer. J. (3) **36**. p. 332—336 (1888).

Propionsäure ist von Abney und Festing[1]) untersucht; sie finden Linien und Bänder mit der in Klammer beigefügten Intensität, welche von 0 bis 1 wächst: L 736 (1/2), L 867 (1/2), B 900—913 (1/2), B 913—917 (1), B 917—942 (1/2), B 1010—1061 (0—1), L 1020 (1), L 1040 (1). — Nach Hartley und Huntington[2]) beginnt im Ultraviolett continuirliche Absorption bei etwa 300 $\mu\mu$.

Propylacetat lässt nach Magini[3]) bis 219 Alles hindurch.

Propylalcohol ist im Ultraroth von Julius[4]) untersucht. Er findet Absorptionsmaxima bei 3.4 μ, 6.6 (schwach), von 9 μ an. Abney und Festing[5]) sehen Linien und Bänder mit den in Klammer beigefügten Intensitäten, wobei diese von 0 bis 1 wachsen: L 746 (1/2), L 895 (1/2), B 908—913 (0—1/4), B 913—917 (1), B 917—942 (1—0), L 985, B 985—? (1/2), B 1040 (1), B 1066 (1), B 1086 (1), B 1135 (1), B 1165 (1). Siehe Tafel I. Im sichtbaren Theil sehen Russell und Lapraik[6]) ein Band 635—627 Spring[7]) 6367. Im Ultraviolett endlich finden Hartley und Huntington[2]) Durchlässigkeit bis 240, Drossbach[8]) bis 290.

Propylformiat absorbirt nach Hartley und Huntington[2]) von etwa 260 an.

Propyljodid zeigt nach Abney und Festing[1]) folgende Linien und Bänder mit den in Klammer beigefügten Intensitäten: L 733 (1/2), L 746 (1/2), L 867 (1/2), B 902—910 (0—1—0), B 917—925 (0—1—0), B 947—966 (0—1—0), L 985 (1/2), L 1002 (1/2), L 1020 (1), L 1040 (1), B 1066—Ende (1/2), B 1066 (1), B 1087 (1), B 1135 (1), B 1165 (1). Siehe Tafel I.

Propylpropionat absorbirt nach Hartley und Huntington[2]) von etwa 245 an.

Propylvalerianat absorbirt nach Hartley und Huntington[2]) von etwa 270 an.

Pseudoaconitin giebt nach Hartley[9]) in Alcohol ein Band 3028—2431, welches sich bei Verdünnung auf 2747—2501 zusammenzieht.

Pseudobutylalcohol zeigt nach Abney und Festing[5]): L 735 (1/2), B 741—746 (1/2), L 895, B 907—913 (0—1/2), B 913—922 (1), B 930—942 (1), B 949—966 (1), L 985 (1), B 1020—1066 (0—1/2), 1066—Ende (1/2), B 1066 (1), B 1087 (1), B 1165 (1). Siehe Tafel I.

Pseudopurpurin, ein Farbstoff aus Krapp, absorbirt nach Rosenstiehl[10]) 575—475, Maximum 525 und von 400 an.

1) W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Trans. 172, III. p. 887—918 (1879).
2) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans. 170, I. p. 257—274 (1879).
3) R. Magini, Nuovo Cim. (5) 6. p. 343—370 (1903).
4) W. H. Julius, Verh. k. Akad. v. Wet. Amsterdam. 1892, I.
5) W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Trans. 172, III. p. 887—918 (1881).
6) W. J. Russell and W. Lapraik, J. chem. soc. 39. p. 168—173 (1881).
7) W. Spring, Bull. acc. Belg. (3) 33. p. 165—195 (1896).
8) O. P. Drossbach, Ber. chem. Ges. 35. p. 1486—1489 (1902).
9) W. N. Hartley, Phil. Trans. 176. p. 471—521 (1885).
10) A. Rosenstiehl, Bull. soc. industr. de Mulhouse. 49. p. 409—524 (1879).

unicin = Purpur, der Farbstoff verschiedener Purpurschnecken, wie Purpura Lapillus und Patula. Nach Schunck[1]) zeigt er in Anilin ein Band C bis D, in Schwefelsäure D bis E und Schwächung von Grün und Blau. Nach Letellier[2]) absorbirt der Stoff in Chloroform bis 720, von 613—535 und von 490 an.

urpurin = Trioxyanthrachinon 1:2:4, findet sich neben dem Alizarin in der Krappwurzel. Die ersten spectralen Angaben macht Stokes[3]): in kohlensaurem Kali oder Natron seien 2 Bänder vorhanden, D ⅔ E und dicht hinter b. In Schwefelkohlenstoff seien vier Streifen sichtbar: D ¼ E, kurz vor E, kurz vor F, F ½ G.; in Aether zwei Streifen, zwischen E und B, und bei F. Die nächste Zeichnung, in Aluminiumsulfat, liefert Perkin[4]). Hagenbach[5]) sieht in Alaunlösung 560—532, 517—490, 478—467; in Sodalösung: den ersten und dritten Streif ebenso, den zweiten gespalten in 527—488, 488—477; in Aether: 529—520, 497—482, Maximum 486. — Lubarsch[6]) sieht in Alaunlösung drei Streifen, in Aether zwei. Vogel[7]) findet in Alcohol Bänder auf Eb und auf F; in Wasser nur einen Schatten im Grün, der bei Zusatz von etwas Ammoniak in zwei Bänder zu beiden Seiten von E zerfällt. In Alcohol mit Kalilauge ist ein schwacher Streif bei 627, zwei starke, zwischen D und E und zwischen E und F, und Absorption des Blau sichtbar. In Schwefelkohlenstoff erhält Vogel genau dieselben beiden Bänder, wie in Alcohol. Rosenstiehl[8]) giebt Absorption bei 575—535, 535—500, von 410 an. Liebermann und v. Kostanecki[9]) geben eine Zeichnung mit 3 Bändern: D ½ E, b, kurz vor F. Stenger[10]) führt Bänder bei 535 und 500 an. Krüss[11]) in Schwefelsäure 5624, 5201, 4898. — Formánek[12]) giebt in Aethylalcohol: 5216, 4863, 4567, bei Zusatz von Ammoniak: 5635, 5213, 4898, bei Zusatz von Kalihydrat: 6239, 5514, 5141, 4822 und schwache Absorption des Blau.

Formánek[13]) führt noch an, dass Schwefelarsenlösung und alcoholische Purpurinlösung gemischt eine Reihe eigenthümlicher Banden zeigen, „wie die Aluminiumbanden".

1) E. Schunck, J. chem. soc. **35**. p. 589—596 (1879); ibid. **37**. p. 613—617 (1880).
2) A. Letellier, C. R. **109**. p. 82—85 (1889).
3) G. G. Stokes, J. chem. soc. **12**. p. 219—221 (1860).
4) W. H. Perkin, J. chem. soc. (2) **8**. p. 133—143 (1870).
5) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 65—89, 232—257, 357—405, 508—538 (1872).
6) O. Lubarsch, Pogg. Ann. **153**. p. 420—440 (1874).
7) H. W. Vogel, Ber. chem. Ges. **11**. p. 1363—1371 (1878), siehe auch: Practische Spectralanalyse . . . Berlin 1889.
8) A. Rosenstiehl, Bull. soc. industr. de Mulhouse. **49**. p. 409—524 (1879).
9) C. Liebermann und St. v. Kostanecki, Ber. chem. Ges. **19**. p. 2327—2332 (1886).
10) Fr. Stenger, Botan. Ztg. **45**. p. 120—125 (1887).
11) G. Krüss, Zs. f. physik. Chem. **2**. p. 312—337 (1888).
12) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis . . . Berlin 1900.
13) J. Formánek, Sitzber. d. k. böhm. Ges. d. Wiss., math.-naturw. Cl. 1888 p. 86—87. Fortschr. d. Phys. 1888, II. p. 57.

Purpurinamid in Alcohol giebt nach Vogel[1]) drei ziemlich scharfe Bänder: D $\frac{1}{2}$ E, b und kurz vor F (schwach). In Kalilauge entsteht nur ein breites Band von D bis F.

Purpurincarbonsäure in Schwefelsäure giebt nach Krüss[2]) Bänder bei 5635, 5208, 4898.

Purpuroxanthin in Schwefelsäure giebt nach demselben ein schwaches Band bei 4961. Liebermann und v. Kostanecki[3]) zeichnen continuirliche Absorption von b an.

Purpursaures Natron giebt nach Haerlin[4]) ein Band vor E. Das Ammoniumsalz siehe unter Murexid.

Pyridin ist im Ultraroth von Puccianti[5]) untersucht. Er findet Absorptionsmaxima mit der in Klammern gegebenen Intensität bei 0.8 μ (2%), 1.03 (2%), 1.16 (10%), 1.45 (8%), 1.70 (77%), 1.95 (19%), 2.17 (93%), 2.39 (85%), 2.49 (100%), 2.73 (96%). — Coblentz[6]) findet Linien und Bänder bei: 1.7 μ, 2.2, 2.5, 2.95, 3.25, 5.2, 5.7—6.0, 6.75, 6.95, 7.2—7.4, 7.75, 8.2, 8.7, 9.3, 9.7, 10.0, 10.5, 10.85, 11.2, 11.8—12.0, 12.4, 13.3. — Im Ultraviolett ist der Körper von Hartley[7]) in Alcohol untersucht. In dickerer Schicht ist Absorption von etwa 280 vorhanden. Bei Verdünnung erscheint ein Band 274—226. Siehe Fig. 32. — Magini[8]) giebt das Band 260—243. — Pauer[9]) sieht in der Flüssigkeit nur continuirliche Absorption von 284 an, im Dampf dagegen einige scharfe Absorptionslinien, nämlich: 2790, 2712, 2699, 2661, 2650, 2625, 2615, dann continuirliche Absorption.

Pyridinhydrochlorid. Hartley[7]) findet ein Band 274—226, welches sich allmählich auf 266—242 zusammenzieht. Später geben Hartley und Dobbie[10]) das Band 275—232 resp. 257—240.

α-Pyridin-dicarbonsäure in Alcohol giebt nach Hartley[11]) ein Band bei etwa 274—257, continuirliche Absorption von etwa 235 an. Das Band besteht noch bei Verdünnung 1 : 50000.

δ-Pyridin-dicarbonsäure giebt nach demselben ein viel breiteres Band, etwa 305—257, Endabsorption von 240 an.

Pyrocatechin in Wasser giebt nach Hartley[12]) ein Band 2906—2124, welches sich allmählich auf 2831—2653 zusammenzieht. Siehe Fig. 39.

1) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse . . . Berlin 1889.
2) G. Krüss, Zs. f. physik. Chem. **2**. p. 312—337 (1888).
3) C. Liebermann und St. v. Kostanecki, Ber. chem. Ges. **19**. p. 2327—2332 (1886).
4) J. Haerlin, Pogg. Ann. **118**. p. 70—78 (1863).
5) L. Puccianti, Nuovo Cim. (4) **11**. p. 241—278 (1900).
6) W. W. Coblentz, Astrophys. J. **20**. p. 207—223 (1904).
7) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **47**. p. 685—757 (1885).
8) R. Magini, Nuovo Cim. (5) **6**. p. 343—370 (1903).
9) J. Pauer, Wiedem. Ann. **61**. p. 363—379 (1897).
10) W. N. Hartley and J. J. Dobbie, Trans. chem. soc. **77**. p. 509—521 (1900).
11) W. N. Hartley, J. chem. soc. **41**. p. 45—49 (1882).
12) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **53**. p. 641—663 (1888).

Pyrogallol. Nach Hartley, Dobbie und Lauder[1]) ist in Wasser Absorption von 295 an vorhanden. Bei stärkerer Verdünnung tritt ein Band 2718–2615 auf, welches aber bald wieder verschwindet. Siehe Fig. 49.

Pyromucinsäure in Alcohol absorbirt im Ultraviolett nach Hartley und Dobbie[2]) continuirlich von 288 an.

Pyronin, ein Diphenylmethanfarbstoff, zeigt nach Formánek[3]) Bänder bei 5475 und 5056.

Pyrosin = Dijodfluoresceïn, liefert nach Vogel[4]) zwei Bänder, deren stärkeres in Alcohol bei 530, in Wasser bei 518 liegt. Boehlendorff[5]) giebt in Alcohol 530 und 4836, in Wasser 5267 und 4961. Formánek[3]) giebt für zwei verschiedene Sorten: Pyrosin B in Wasser 522 und 488, in Alcohol 534 und 496; Pyrosin J in Wasser 511 und 478, in Alcohol 523 und 488.

Pyrotartryleosin zeigt nach Hjelt[6]) in alcoholischer Lösung ein schwaches Band 543–515.

Pyrotartrylfluorescein giebt nach demselben in alcoholischer Lösung ein Band 505–478, in dickerer Schicht 519–432.

Pyrrol absorbirt nach Hartley und Dobbie[1]) im Ultraviolett continuirlich von etwa 257 an. Im Ultraroth findet Coblentz[7]) ein Band bei 2.95 μ.

Q.

Quarz siehe § 271–275.

Quassiatinctur absorbirt nach Hagenbach[8]) das Violett.

Quecksilberjodid lässt nach Ackroyd[9]) Licht von B bis D hindurch bei 16°, bei 140° nur einen schmalen Streif bei C, über 140° von B bis b.

Nach Liveing[10]) absorbirt eine Lösung von Quecksilberjodid und Kaliumjodid von F ½ G an.

Quercitin, gelber Farbstoff aus der Rinde von Quercus nigra, absorbirt nach Thudichum[11]) continuirlich blau und Violett.

R.

Ratania, eine Krameria, enthält in der Rinde der Wurzel einen rothen Farbstoff, Rataniaroth, der wohl zur Weinfälschung benutzt wird. Nach

1) W. N. Hartley, J. J. Dobbie und A. Lauder, Trans. chem. soc. **81**. p. 929–939 (1902).
2) W. N. Hartley und J. J. Dobbie, Trans. chem. soc. **73**. p. 598–600 (1898).
3) J. Formanek, Zs. f. Farben- und Textil-Chemie. **2**. Heft 19 (1903).
4) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse ... Berlin 1889.
5) W. Boehlendorff, Dissert. Erlangen 1890.
6) E. Hjelt, Ber. chem. Ges. **17**. p. 1280–1281 (1884).
7) W. W. Coblentz, Astrophys. J. **20**. p. 207–223 (1904).
8) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 65–89, 232–257, 375–405, 508–538 (1872).
9) W. Ackroyd, Phil. Mag. (5) **2**. p. 423–430 (1876).
10) G. D. Liveing, Proc. Cambridge Phil. Soc. **3**, 1. p. 257–258 (1879).
11) J. L. W. Thudichum, Proc. Roy. soc. **17**. p. 253–256 (1869).

Sorby[1]) giebt er in etwas angesäuertem Alcohol schwache Bänder bei etwa 590 und etwa 490.

Resorcin giebt nach Hartley[2]) in Wasser ein Absorptionsband 2869—2424, welches sich bei Verdünnung auf 2740—2653 zusammenzieht. Siehe Fig. 39. — Nach Traub und Hock[3]) bildet sich aus Resorcin und Natriumnitrit beim Erhitzen ein blauer Farbstoff, der in Alcohol ein Band D—E zeigt.

Resorcinbenzeïn in Alcohol absorbirt nach Cohn[4]) einen Theil vom Grün, das ganze Blau und Violett. Die alcoholisch-ammoniakalische Lösung lässt in dicker Schicht nur Roth durch, beim Verdünnen erhält man ein Band zwischen Grün und Blau.

Resorcinblau in Alcohol zeigt nach Linhardt[5]) drei Bänder, etwa 594, 592—589, 557—544. Nach Nichols und Merritt[6]) liegt ein Band bei 640—510.

Resorcincinnamyleïn in Alcohol giebt nach Cohn[4]) mehrere Absorptionsstreifen im Grün. Bei Zusatz von Ammoniak wird die rothe Lösung violett und zeigt dann zwei Absorptionsstreifen, im Gelb und zwischen Grün und Blau.

Resorcindisazoparatolunitrit giebt nach Niementowski[7]) in concentrirter Schwefelsäure Absorptionsstreifen bei D und bei F.

Resorcinfarbstoffe lassen nach Kopp[8]) sämmtlich die Strahlen bei B, C, D ungeschwächt durchgehen.

Resorcinphenylaceteïn in verdünnter alkalischer Lösung giebt nach Cohn[4]) einen Streif an der Grenze von Grün und Blau.

Resorcinroth giebt nach Linhardt[5]) in dünner Schicht zwei Bänder, etwa 590 und 582. In dickerer Schicht vereinigen sie sich, dann treten noch zwei Bänder auf bei 517 und 535—525.

Rethen. Glatzel[9]) bestimmt dessen Extinctionscoefficienten, die von der Grössenordnung metallischer Absorption sind.

Rhabarberwurzel soll nach Sorby[1]) im Extract absorbiren: schwach von etwa 580 bis 475, stark von 440 bis 420. (Die Zahlen sind sehr unsicher.)

Rhodamin. Unter diesem Namen kommen zahlreiche Farbstoffe in den Handel, welche Phtaleïne des Metamidophenols und seiner Derivate sind. Für ein Rhodamin geben Heumann und Rey[10]) an, das Spectrum zeige einen

1) H. C. Sorby, Quart. J. micr. Sc. **9**. p. 358—383 (1869).
2) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **53**. p. 641—663 (1888).
3) M. C. Traub und C. Hock, Ber. chem. Ges. **17**. p. 2615—2617 (1884).
4) G. Cohn, J. f. pract. Chem. **156**. p. 384—410 (1893).
5) E. Linhardt, Dissert. Erlangen 1882.
6) E. L. Nichols und E. Merrit, Physic. Rev. **19**. p. 18—36 (1904).
7) St. Niementowski, Ber. chem. Ges. **26**. p. 49—55 (1893).
8) Ch. Kopp, Bull. soc. industr. de Mulhouse. **49**. p. 199—204 (1879).
9) Br. Glatzel, Physik. Zs. **2**. p. 173—178 (1900).
10) K. Heumann und H. Rey, Ber. chem. Ges. **22**. p. 3001—3004 (1889).

intensiven Streif im Gelb, schwache Absorption bis zum Blau. Acworth[1]) findet in Gelatine ein Band 580—522, Maximum 556; Nichols und Merritt[2]) finden 532—480. — Zahlreiche Rhodamine beschreibt Formánek[3]), die in Wasser sämmtlich zwei Absorptionsstreifen haben; diese rücken bei verschiedenen Sorten von 527 und 491 bis 558 und 517.

ibes niger, die schwarze Johannisbeere, soll zur Weinfälschung benutzt werden. Mach Müller[4]) absorbirt den Fruchtsaft von D an continuirlich.

occellin, ein Farbstoff aus der Flechte Roccella tinctoria, soll nach Hasterlik[5]) continuirlich von etwas vor D an absorbiren.

ohrzucker. Nach Soret[6]) beginnt bei etwa 222 continuirliche Absorption. Nach Hartley[7]) lässt eine 25 mm dicke Schicht 10procentiger Lösung durch bis 2145.

osaminchlorid giebt nach Formánek[8]) in Alcohol Bänder bei 5625, 5425, 5151.

osanilinbase. Das Spectrum in Alcohol ist von Hartley[9]) photographirt. In dicker Schicht wird Alles von 650 absorbirt; dann erscheint bei Verdünnung ein Band 600—410 und Absorption von 380 an. Das Band zieht sich allmählich auf 580—452 zusammen, dann erscheint ein zweites 300—274. Auch dies verschmälert sich auf 300—283, und es erscheint ein drittes bei 247—231. Schliesslich bleibt nur das erste Band bei 562—530 bei einer Schicht von 1 mm, die 1 mg Molecel in 12500 cm³ Alcohol enthält, übrig. Siehe Fig. 73.

osanilinacetat hat nach Schiff[10]) Bänder zwischen D und E und bei F.

osanilinhydrochlorid giebt nach Hartley[9]) ein Band 621—399, bei grösserer Verdünnung ein zweites 310—271. Beide ziehen sich allmählich zusammen; das zweite verschwindet bei 300—286, das erste erst viel später bei 562—519. Siehe Fig. 72.

osanilinnitrat zeigt nach Schiff[10]) nur ein Band zwischen D und E, was bis zur Verdünnung 1 : 100000 sichtbar bleibt.

osanilinpikrat hat nach Landauer[11]) ein Absorptionsspectrum, welches identisch ist mit dem einer alcoholischen Fuchsinlösung.

osein (?) giebt nach Haerlin[12]) einen Absorptionsstreif, der bei D scharf beginnt, bis F ½G langsam abfällt.

1) J. J. Acworth, Wiedem. Ann. **42**. p. 371—406 (1891).
2) E. L. Nichols and E. Merritt, Physic. Rev. **19**. p. 18—36 (1904).
3) J. Formanek, Spectralanalytischer Nachweis . . . Berlin 1900.
4) N. J. C. Müller, Pringsheim. Jahrb. f. wiss. Bot. **20**. p. 78—105 (1888).
5) A. Hasterlik, Dissert. Erlangen 1889.
6) J. L. Soret, Arch. sc. phys. et nat. (3) **10**. p. 429—494 (1883).
7) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **51**. p. 58—61 (1887).
8) J. Formánek, Zs. f. Farben- und Textil-Chemie. **2**. Heft 7, 8, 9 (1903).
9) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **51**. p. 153—202 (1887).
10) H. Schiff, Ber. chem. Ges. **4**. p. 474—475 (1871).
11) J. Landauer, Ber. chem. Ges. **11**. p. 1772—1775 (1878).
12) J. Haerlin, Pogg. Ann. **118**. p. 70—78 (1863).

Rose bengale = Tetrajoddichlorfluoresceïnkalium, zeigt nach Vogel[1]) Absorptionsstreifen bei D $\frac{1}{2}$E und auf Eb. Formánek[2]) beschreibt verschiedene Sorten; in Wasser zeigen sie zwei Bänder, welche zwischen 548, 513 und 544, 506 liegen. In Alcohol liegen die Streifen weiter nach Roth hin; Zusatz von Salpetersäure lässt 3 Bänder erscheinen, welche bei den verschiedenen Sorten etwas verschieden, etwa bei 520, 480 und 450 liegen.

Rosenholzöl giebt nach Hartley und Huntington[3]) continuirliche Absorption von etwa 240 an.

Rosindulin giebt nach Formánek[4]) in Wasser Streifen bei 499, 538, 468.

Rosmarinöl absorbirt nach Hartley und Huntington[3]) von etwa 274 an. Im Ultraroth ist es von Donath[5]) untersucht, welcher zwei Absorptionsbänder bei 1.69 und 2.2 μ findet. Dasselbe erhält Puccianti[6]) für italienisches Oel, im französischen ist noch ein Band 2.6 μ vorhanden.

Rosolsäure. Das Spectrum wird zuerst von Graebe und Caro[7]) beschrieben. Dann misst Krüss[8]) das Band in wässrigem Alkali zu 5133. In Alcohol wird nur Blau absorbirt; bei Zusatz von Alkali erscheint ein Band 5694. Jedenfalls einen anderen Stoff hat Buss[9]) benutzt; er findet in Alcohol ein Band 510—480. Ein Alkalisalz der Säure zeige in Wasser: 535—520 und 486—472, in Alcohol: 547—530 und 493—482.

Rothholz, siehe Brasilholz.

Rothwein. Die Litteratur über den Farbstoff des Rothweins und über die Stoffe, die zur Verfälschung desselben — Herstellung von rothen aus weissen Weinen —, benutzt werden, ist recht umfangreich, aber wenig genau. Es seien hier Phipson[10]), Sorby[11]), v. Lepel[12]), Vogel[13]), Malassez[14]), Macagno[15]), Uffelmann[16]), Dupré[17]), Müller[18]), Haster-

1) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse ... Berlin 1889.
2) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis ... Berlin 1900.
3) J. Formánek, Zs. f. Farben- und Textil-Chemie. 2. Heft 19 (1903).
4) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Proc. Roy. Soc. 31. p. 1—25 (1880).
5) B. Donath, Wiedem. Ann. 58. p. 608—661 (1896).
6) L. Puccianti, Nuovo Cim. (4) 11. p. 241—278 (1900).
7) C. Graebe und H. Caro, Liebigs Ann. 179. p. 184—203 (1875).
8) G. Krüss, Ber. chem. Ges. 18. p. 1426—1433 (1885).
9) O. Buss, Dissert. Bern 1896.
10) T. L. Phipson, Chem. News. 20. p. 229 (1880).
11) H. C. Sorby, Quart. J. micr. Sc. 9. p. 358—383 (1869).
12) F. v. Lepel, Ber. chem. Ges. 11. p. 1552—1556 (1878); Zs. f. analyt. Chem. 19 p. 24—41 (1880).
13) H. W. Vogel, Ber. chem. Ges. 8. p. 1246—1254 (1875); ibid. 9. p. 1906—1911 (1876); ibid. 10. p. 1428—1432 (1877); ibid. 21. p. 1746—1753 (1888); Practische Spectralanalyse ... Berlin 1889.
14) L. Ch. Malassez, Mondes. 42. p. 432—433 (1877).
15) J. Macagno, Mem. spettrosc. Ital. 10. p. 35—40 (1881), Chem. News. 43. p. 202—203 (1881).
16) J. Uffelmann, Arch. f. Hygiene. 1. p. 442—499 (1883).
17) A. Dupré, J. chem. soc. 37. p. 572—575 (1880).
18) N. J. C. Müller, Pringsheim. Jahrb. f. wiss. Bot. 20. p. 78—105 (1888).

lik[1] genannt. Namentlich in des Letzteren Dissertation findet man noch weitere Litteraturangaben. Sorby ist wohl der erste, der das Spectroscop zur Weinuntersuchung verwandt hat. Er giebt an, der Farbstoff der frischen Rothweinbeeren in Alcohol mit Ammoniak absorbire stark bis etwa B, dann schwach. In Wasser und Citronensäure ist ein Band 570—470, Absorption von 420 an vorhanden. Setzt man Natriumhypochlorid zu, so findet man schwache Absorption von 610 bis 590, die Wellenlängen sind höchst unsicher, da Sorby sie nach seiner kaum reducirbaren Scala angiebt, starke von da an. Dasselbe Spectrum zeige junger Portwein. Setzt man viel Natriumhypochlorid zu, so sei schwache Absorption von etwa 550 bis 520, dann stärkere bis 440, dann vollkommene Absorption vorhanden. Dass the Spectrum zeige sehr alter Portwein oder junger mit wenig Natriumhypochlorid. Man könne so das Alter des Portweins bis zu 6 Jahren ziemlich gut bestimmen.

Vogel findet, junger Rothwein absorbire continuirlich von etwa 627 an; wird er vierfach verdünnt, so erscheint ein schwaches Band von D bis F, wieder wachsende Absorption von F an. Bei Neutralisiren mit Ammoniak beginnt die Absorption schon bei B, zeigt ein Maximum zwischen 656 und 627, wieder wachsender Absorption von D an. Macagno findet bei jungem Wein die Absorption beginnt bei 6050, hat ein Maximum 589—577, nimmt ab bis 567, wächst wieder, wird vollständig von 506 an. Bei altem Wein beginne die Absorption bei 570, werde vollständig von 506 an. Uffelmann sieht in Bordeaux Absorption von C oder D an. Bei Verdünnung erscheine ein Band D b, welches von D ½ E bis E am dunkelsten sei, und Absorption des Blau und Violett. Müller findet in italienischem Rothwein wachsende Absorption von D an. Hasterlik endlich untersucht eine grosse Anzahl von Weinen, meist Südtiroler, doch auch spanische und französische. Dabei zeigen sich erhebliche Unterschiede, von denen freilich manche auf falsche Beobachtungen deuten, so wenn der Autor bei verdünntem Wein Absorption findet, wo der unverdünnte keine solche zeigt. Im Grossen und Ganzen bestätigt er Vogels Angaben, nämlich ein Band zwischen D und F und Absorption der kürzeren Wellen bei reinem Wein, ein Band zwischen C und D bei Zusatz von Ammoniak, continuirliche Absorption, beginnend zwischen 630 und 590, bei Zusatz von Säure. Es kommen aber Abweichungen vor, ein Meraner Wein z. B. gab in allen drei Fällen continuirliche Absorption.

Als Fälschungsmittel werden von den verschiedenen Autoren besprochen: Blauholz, Rothholz, Rataniawurzel, Heidelbeere, Kirsche, Ligusterbeere, Rainweidebeere, Hollunderbeere, Malvenblüthe, Phytolacca decandra (Kermesbeere), Althea rosa, Papaver Rhoeas, Beta vulgaris (Rothe Rübe), Lac-

1) A. Hasterlik, Kritische Studien über die bisherigen Methoden zum Nachweise fremder Farbstoffe im Weine. Dissert. Erlangen 1889. München bei Rieger, 86 pp.

mus, Orseille, Roccellin, Carmin, Fuchsin, Methylviolett und andere Anilinfarben. Deren Spectra siehe unter den betreffenden Namen.

Rubin, der Edelstein, zeigt nach Vogel[1]) einen Absorptionsstreif D E.

Rubin, die Sulfosäure des Rosanilins, auch Säurefuchsin genannt, giebt nach Vogel[1]) dasselbe Spectrum wie Fuchsin. Nach Formánek[2]) sieht man in Wasser 545 und 487, in Alcohol 554 und 502.

Rubinglas. Man nennt so rothes Glas, welches mit Gold, wohl auch mit Kupfer gefärbt ist. Ersteres zeigt nach Vogel[1]) ein Band D $^1/_3$ E bis b, dann langsam wachsende Absorption nach Violett hin, letzteres einen ziemlich scharfen Streif bei D $^1/_5$ E, dann wachsende Absorption bis F, von wo an sie vollkommen wird. Das Goldglas lässt also viel mehr Grün hindurch, als das Kupferglas.

Rufigallussäure. Nach Reynolds[3]) sieht man in Schwefelsäure vier Bänder: D—D $^1/_2$ E, E, b $^1/_3$ F—b $^2/_3$ F, F $^1/_6$ G—F $^1/_3$ G. Krüss[4]) dagegen giebt nur zwei Bänder: 5765 und 5319. Auch Noah[5]) zeichnet nur zwei Bänder.

Rufigallussäure-triäthyläther zeigt nach Krüss[6]) in Schwefelsäure Bänder bei 5790 und 5446.

S.

Säurebraun = α-Naphtol-azonaphtylsulfosäure, ist von Hartley[7]) untersucht. In dicker Schicht wird nur 719—616 durchgelassen. Bei Verdünnung erscheint ein Band 451—399, welches aber bald verschwindet. Die Endabsorption weicht allmählich zurück. Siehe Fig. 82.

Säuregrün, das Natronsalz der Triäthyldibenzyldiamidotriphenylcarbinoltrisulfosäure, zeigt nach Buss[8]) in Wasser Bänder bei 640—615, 445—405, Absorption von 327 an; in Alcohol: 638—622, 418—412, von 325 an; in Salzsäure 510—415. Formánek[2]) giebt für verschiedene Sorten nur ein Band 636 in Wasser und Alcohol.

Säurefuchsin, siehe Rubin.

Safflor, siehe Carthamin.

Saffran, die Blüthennarbe von Crocus sativus. Vogel[1]) giebt an, in Wasser werden nur die kurzen Wellen von etwa F an absorbirt. In Aethyl- und Amylalcohol aber sieht man zwei Bänder, die kürzere Wellenlänge als F haben. Auch Sorby[9]) macht Angaben. Buss[8]) giebt die Wellenlängen

1) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse . . . Berlin 1889.
2) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis . . . Berlin 1900.
3) J. E. Reynolds, Chem. News. **18**. p. 49—51 (1868).
4) G. Krüss, Zs. f. physik. Chem. **2**. p. 312—337 (1888).
5) E. Noah, Ber. chem. Ges. **19**. p. 751—755, 2337—2340 (1886).
6) G. Krüss, Zs. f. physik. Chem. **18**. p. 559—562 (1895).
7) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **51**. p. 153—202 (1887).
8) O. Buss, Dissert. Bern 1896.
9) H. C. Sorby, Proc. Roy. Soc. **15**. p. 433—455 (1867). Quart. J. microsc. Sc. **9**. p. 358—383 (1869).

zu 170—155, 145—425, dann gleichmässige Absorption bis 405. Der Farbstoff ist Polychroït genannt worden. — Krukenberg[1]) giebt Zeichnungen, aus denen ich ablese: Lösung in Alcohol: 468—452, 138—426, von 421 an; in Chloroform: 480—457, 441—429, von 417 an; in Schwefelkohlenstoff: 500—476, 460—442, von 427 an.

[S]afranin. Unter diesem Namen sind viele verschiedene Farbstoffe im Handel, die sich spectroscopisch wenig unterscheiden. Eine Untersuchung von Landauer über den Farbenwechsel einer Lösung in Wasser und Schwefelsäure ist schon früher (p. 87 u. 152) erwähnt. Vogel[2]) giebt an, in Wasser und Alcohol sei ein Streif D bis F vorhanden, der sein Maximum etwa bei D $^{1}/_{3}$ E hat. Macagno[3]) sagt, die Absorption reiche von 5586 bis 5175, das Maximum liege bei 5460—5362. — Einen ganz anderen Stoff hat offenbar Buss[4]) gehabt, wenn er in Alcohol zwei Bänder 538—528 und 500—496 sieht, in Wasser Absorption b—F, in Schwefelsäure bis 670, 594—570, 448—383, von 310 an. Formánek[5]) giebt für vier verschiedene Präparate: in Wasser 528, 500, in Alcohol 536, 500, in Amylalcohol 540, 503. Bei einem fünften Präparat liegen die Bänder in Wasser bei 565 und 539.

[S]afransurrogat = Alkalisalz von Dinitro-o-kresol und Dinitro-p-kresol. Nach Buss[4]) erhält man in Wasser ein Band 440—330, in Alcohol 420—350. Das Ammoniaksalz liefert in Wasser und Alcohol das Band 450—365. Bei Zusatz von Cyankali entsteht Purpursäure, mit Band 505—490, Absorption von 375 an.

[S]afrosin = Nitrobromfluoresceïnnatrium, giebt nach Formánek[6]) in Wasser Bänder bei 5168, 4837, in Aethylalcohol 5285, 4906, während Linhardt[7]) 533—522, 500—485 angiebt.

[S]alicin. Das Spectrum ist zuerst von Stokes[8]) abgebildet. Genauer untersuchen es Hartley and Huntington[9]); es tritt ein Band etwa 275—257 und Endabsorption von etwa 230 an auf. Nach Vogel[2]) ist Salicin in Schwefelsäure roth, liefert ein Band bei b $^{1}/_{4}$ F.

[S]alicylsäure ist im Ultraviolett von Hartley[10]) untersucht. Sie zeigt in Alcohol ein breites Absorptionsband 3321—2613, welches sich auf 3171—2863 zusammenzieht und bei Verdünnung 1:600 verschwindet. Dann tritt noch ein sehr schwach ausgesprochenes Band 2421—2313 auf. Siehe Fig. 40. Vogel[2]) theilt mit, Salicylsäure mit Kali in Wasser sei rosaroth, gebe

1) C. F. W. Krukenberg, Vergl.-Physiol. Studien **2**. 2. Abth. p. 1—42 (1882).
2) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse ... Berlin 1889.
3) J. Macagno, Chem. News. **43**. p. 169—170 (1881).
4) O. Buss, Dissert. Bern 1896.
5) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis ... Berlin 1900.
6) J. Formánek, Zs. f. Farben- und Textil-Chemie. **2**. Heft 19 (1903).
7) E. Linhardt, Dissert. Erlangen 1882.
8) G. G. Stokes, Phil. Trans. **152**, II. p. 599—619 (1862).
9) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans. **170**, I. p. 257—274 (1879).
10) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **53**. p. 641—663 (1888).

ein Band zwischen D und E, näher an E, und wachsende Absorption von Grün an.

Salpetersäure. Dass die Salpetersäure im Ultraviolett wenig durchlässig ist, haben schon Stokes und Miller[1]) bemerkt. Soret[2]) studirt die Erscheinung genauer, findet ein Band etwa 330—274, Absorption von 255 an. Das gleiche Band trete auch in allen Nitraten auf. Dann hat Hartley diese Erscheinung weiter verfolgt, siehe unter Nitrate. Im Ultraroth finden Abney und Festing[3]) Linien und Bänder mit der in Klammer beigefügten Intensität, die von 0 bis 1 wächst: L 774 (½), L 845 (½) B 895—942 (¼), B 942—949 (0—1—½), B 949—1011 (½), B 985—1002 (½—1—½), 1011—1037 (½—1). Siehe Taf. I. Russell und Lapraik[4]) finden ein Band bei 612—610.

Salzsäure ist nach Soret[2]) im Ultraviolett sehr durchlässig. Abney und Festing[3]) finden im Ultraroth Absorptionslinien bei: 732 (¼), 741 (¾), 845, 867 (¼), 949 (¼). Siehe Taf. I.

Samarium siehe § 339.

Sambucus niger, Hollunder: der Saft von dessen schwarzen Beeren wird zur Weinfälschung benutzt. Angaben über Spectralreactionen desselben findet man bei Vogel[5]) und v. Lepel[6]).

Sandarac absorbirt nach Hagenbach[7]) von 610 an.

Sandelholzöl absorbirt nach Hartley und Huntington[8]) continuirlich von etwa 257 an.

Santalin, der Farbstoff des Sandelholzes. Nach Hagenbach[7]) absorbirt ein alcoholischer Extract des Holzes das Violett; Vogel[9]) findet, Santalin in Alcohol oder Aether absorbire von D an continuirlich, beim Verdünnen weicht die Absorption zurück, es tritt Durchlässigkeit bei F ½ G, dann auch bei b ⅓ F auf, so dass zwei Bänder b—b ⅓ F und b ⅔ F—F ½ G vorhanden sind. Bei Zusatz von Salpetersäure verschwinden die Bänder, dafür erscheint ein Schatten im Grün. Auch Haerlin[10]) sieht die Bänder, für deren Lage er E—b und gleich hinter F angiebt.

Sarcin zeigt nach Soret[11]) ein Absorptionsband bei etwa 250.

Sassafrasöl giebt nach Donath[12]) zwei Absorptionsbänder bei 1,69 μ und

1) W. A. Miller, Phil. Trans. **152**, I. p. 861—887 (1863).
2) J. L. Soret, Arch. sc. phys. et nat. (2) **61**. p. 322—359 (1878).
3) W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Trans. **172**. III. p. 887—918 (1881).
4) W. J. Russell and W. Lapraik, J. chem. soc. **39**. p. 168—173 (1881).
5) H. W. Vogel, Ber. chem. Ges. **8**. p. 1246—1254 (1875).
6) F. v. Lepel, Ber. chem. Ges. **13**. p. 766—768 (1880).
7) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 65—89, 232—257, 357—405, 508—538 (1872).
8) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Proc. Roy. Soc. **31**. p. 1—25 (1880).
9) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse . . . Berlin 1889.
10) J. Haerlin, Pogg. Ann. **118**. p. 70—78 (1863).
11) J. L. Soret, Arch. sc. phys. et nat. (2) **61**. p. 322—359 (1878); C. R. **97**. p. 572—575, 642—644 (1883).
12) B. Donath, Wiedem. Ann. **58**. p. 608—661 (1896).

2.2 μ. Puccianti[1]) findet solche bei 1.65, 2.25, 2.6.

Sauerstoff, siehe § 255 und ff.

Scharlach, siehe Biebricher Scharlach und Croceïn Scharlach.

Schwefelchlorid ist nach Schultz-Sellack[2]) sehr durchlässig für Wärmestrahlen. Julius[3]) findet Absorptionsbänder bei 3.9 μ, 6.4, 9.7, 11, 16.2. Nach Martens[4]) absorbirt es im Ultraviolett von etwa 361 an.

Schwefelchlorür absorbirt nach Martens[4]) von etwa 396 an.

Schwefelkohlenstoff siehe § 266.

Schwefelsäure. Miller[5]) rangirt in Bezug auf Durchlässigkeit im Ultraviolett die Schwefelsäure gleich nach Wasser. Soret[6]) bestätigt die Durchlässigkeit, auch für Sulfate, ebenso Martens[7]). — Abney und Festing[8]) geben im Ultraroth Linien und Bänder mit der in Klammer beigefügten Intensität, welche von 0 bis 1 wächst: L 799 (1/1), L 813 (1/1), 867 (1/4), 882—975 (0—1), von 975 an. Siehe Tafel I.

Schwefelwasserstoff siehe § 266.

Schweflige Säure siehe pag. 372.

Secale cornutum, Mutterkorn, enthält einen Farbstoff, der wiederholt untersucht ist. Petri[9]) findet zwei Absorptionsstreifen, einen bei E nach F hin, einen zweiten stärkeren zwischen F und G. Davon weichen die Angaben Uffelmanns[10]) ab; er lässt das verunreinigte Mehl einige Stunden mit Natronlauge stehen, findet dann Absorption von D bis Blau, am stärksten D bis D 1/2 E und D 2/3 E bis E. Wird dann mit Salzsäure übersättigt, mit Aether geschüttelt, so nimmt dieser den Farbstoff auf, färbt sich rosenroth, zeigt Bänder D—E und b—F. Auf weitere Untersuchungen von Wolff, Dragendorff u. s. w. gehe ich nicht ein.

Selen siehe § 240 und 267.

Selenchlorür absorbirt nach Martens[4]) das ganze Ultraviolett. Vergleiche § 267.

Senf enthält nach Sorby[11]) den Farbstoff der gelben Blätter, also Xanthophyll.

Senföl absorbirt nach Krüss[12]) bei 280 erst 30%: es wird daher zur Kittung von Nicolschen Prismen für Ultraviolett empfohlen.

Serin absorbirt nach Soret[6]) von etwa 271 an.

1) L. Puccianti, Nuovo Cim. (4) **11**. 241—278 (1900).
2) C. Schultz-Sellack, Ber. Berl. Akad. 1869. p. 745—747.
3) W. H. Julius, Verh. k. Akad. v. Wet. Amsterdam 1892. I.
4) F. F. Martens, Verhandl. Physik. Ges. **4**. p. 138—166 (1902).
5) W. A. Miller, Phil. Trans. **152**. I. p. 861—887 (1863).
6) J. L. Soret, Arch. sc. phys. et. nat. (2) **61**. p. 322—359 (1878).
7) F. F. Martens, Drudes Ann. **6**. p. 603—640 (1901).
8) W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Trans. **172**. III. p. 887—918 (1881).
9) J. Petri, Zs. f. analyt. Chem. **18**. p. 211—220 (1879).
10) J. Uffelmann, Arch. f. Hygiene. **1**. p. 142—199, **2**. p. 196—222 (1883, 1884).
11) H. C. Sorby, Quart. J. microsc. Sc. **9**. p. 358—383 (1869).
12) H. A. Krüss, Zs. f. Instrkde. **23**. p. 197—207, 229—240 (1903).

Siliciumchloroform giebt nach Julius[1]) im Ultraroth Absorptionsmaxima bei: 3.3 μ, 6.0, 11.1, 13.0, 14.9.

Siliciumtetrachlorid zeigt nach demselben Absorptionsmaxima bei: 6.1 μ, 11.1, 13.0, 14.9.

Setoglaucin giebt nach Formánek[2]) einen Absorptionsstreif 6300.

Smaragd absorbirt nach Vogel[3]) bis D. Die Absorption soll nach Ross[4]) von phosphorsaurer Thonerde herrühren.

Solanidin löst sich nach Vogel[3]) in Schwefelsäure röthlichgelb. Mit ein paar Tropfen Wasser wird die Lösung roth, zeigt dann eine schmale Linie auf E, ein breites Band auf F. Hat man vor Zusatz des Wassers die Lösung erwärmt, so erhält man Bänder auf D und auf F.

Solanin giebt nach demselben in Schwefelsäure röthlichgelbe Farbe mit einem Schatten im Grün. Bei Zusatz von Wasser erscheint eine Linie bei E. Mit Fröhdes Reagens, d. h. Molybdänsäure und Schwefelsäure, und Wasser erhält man Streifen bei D ½ E und vor F. Im Ultraviolett findet Hartley[5]) continuirliche Absorption von etwa 257 an.

Solidgrün hat nach Eder[6]) einen Absorptionsstreif bei 635. Formánek[7]) giebt: in Wasser 618, in Alcohol 623. Andere Sorten zeigen nur continuirliche Absorption der kürzeren Wellen.

Stärke ist nach Hartley[8]) im Ultraviolett sehr durchsichtig. Eine Schicht von 1 mm, 1 : 12 Wasser, liess bis 2145 durch.

Stechapfel (Datura Stramonium). Der Extract aus dem Samen ist von Brewster wegen seiner Fluorescenz erwähnt, aus demselben Grunde von Stokes[9]) untersucht. Dieser sieht darin nur einen von Chlorophyll stammenden Absorptionsstreif. Nichols[10]) findet, der Extract sei im Ultraviolett ganz undurchlässig.

Strychnin. Die Absorptionsstreifen im Ultraviolett sind zuerst von Stokes[11]) beobachtet, dann von Hartley[5]). In dickerer Schicht absorbirt die alcoholische Lösung von 2976 an continuirlich. Bei Verdünnung auf 1 : 2500 erscheint ein Band 2740—2310, welches sich schliesslich auf 2568—2427 zusammenzieht. — Strychnin in Schwefelsäure-haltigem Wasser mit Kaliumbichromat versetzt, färbt sich violettroth und zeigt nach Vogel[3]) ein Band

1) W. H. Julius, Verh. k. Akad. v. Wet. Amsterdam 1892, I.
2) J. Formánek, Zs. f. Farben- und Textil-Chemie. **2**, Heft 24 (1903).
3) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse . . . Berlin 1889.
4) W. A. Ross, Chem. News. **46**. p. 33—34 (1882).
5) W. N. Hartley, Phil. Trans. **176**. p. 471—521 (1885).
6) J. M. Eder, Wien. Ber. **92**, II. p. 1346—1372 (1885).
7) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis . . . Berlin 1900.
8) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **51**. p. 58—61 (1887).
9) G. G. Stokes, Phil. Trans. p. 463—562 (1852).
10) E. Nichols, Physic. Rev. **2**. p. 302—305 (1895).
11) G. G. Stokes, Phil. Trans. **152**, II. p. 599—619 (1862).

zwischen E und F. Fraude[1]) findet, dass Strychnin, mit Ueberchlorsäure gekocht, von E bis F absorbire, am stärksten bei b 2/5 F.

ulfanilsäure Die Combination mit Phenol giebt nach Grebe[2]) in Schwefelsäure ein Band von b bis vor F, dann wachsende Absorption; die Combination mit Phlorogluein ein Doppelband von E bis F 1/2 G; das erste Maximum liegt bei 190.

ulfomolybdate geben nach Krüss[3]) einseitige Absorption der kürzeren Wellen.

ulfoxyanthrachinonsäure. Eine Zeichnung des Spectrums giebt Perkin[4]).

ulfo-xylol-azo-β-naphtoldisulfosäure, Na-Salz, zeigt nach Hartley[5]) im Wasser ein Band 557—360, welches sich bei Verdünnung auf 537—467 zusammenzieht.

T.

'ellurverbindungen siehe pag. 372.

'erpentinöl. Im Ultraroth findet Donath[6]) Absorptionsmaxima bei 1.69 und 2.2 μ, Puccianti[7]) bei 1.7 und 2.2. Abney und Festing[8]) geben Bänder mit den in Klammer beigefügten Intensitäten, die von 0 bis 1 wachsen: B 880—897 (0—3/4), 903—910 (3/4), 913—918 (3/4), 925—942 (1), 949—958 (1), 972 (1/2), 1002 (1), 1020 (1), 1040 (1), B 1002 bis Ende (0—1), B 1066 (1), 1100 (1), 1145 (1). Siehe Tafel III. Im sichtbaren Theil sehen Russel und Lapraik[9]) Absorption bis 726, Bänder 717—711, 616—607. Spring[10]) giebt Bänder bei 6361, 6261, 6158. Hartley und Huntington[11]) finden im Ultraviolett wachsende Absorption von etwa 275 an.

'erpineol giebt nach Coblentz[12]) einen Absorptionsstreif bei 2.93 μ.

'etraäthylamidodiphenoxaziniumjodid absorbirt nach Möhlau und Uhlmann[13]) von B 1/2 C bis D 1/5 E, darin liegen zwei Maxima: C 2/5 D und D 1/2 E.

'etraäthyl-diamido-metoxytriphenylkarbinolchlorid giebt nach Formánek[14]) ein Band bei 6236.

'etraäthyl-diamidotriphenyl-karbinol-o-sulfosäure zeigt nach Formánek[14]) ein Band bei 6211.

1) G. Fraude, Ber. chem. Ges. **12**. p. 1558—1560 (1879).
2) C. Grebe, Zs. f. physik. Chem. **10**. p. 673—698 (1892).
3) G. Krüss, Liebigs Ann. **225**. p. 1—57 (1884).
4) W. H. Perkin, J. chem. soc. (2) **8**. p. 133—143 (1870).
5) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **51**. p. 153—202 (1887).
6) B. Donath, Wiedem. Ann. **58**. p. 608—661 (1896).
7) L. Puccianti, Nuovo Cim. (4) **11**. p. 241—278 (1900).
8) W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Trans. **172**, III. p. 887—918 (1881).
9) W. J. Russell and W. Lapraik, J. chem. soc. **39**. p. 168—173 (1881).
10) W. Spring, Bull. acc. Belg. (3) **33**. p. 165—195 (1896).
11) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Proc. Roy. Soc. **31**. p. 1—25 (1880).
12) W. W. Coblentz, Astrophys. J. **20**. p. 207—226 (1904).
13) R. Möhlau und K. Uhlmann, Liebigs Ann. **289**. p. 90—130 (1896).
14) J. Formánek, Zs. f. Farben- u. Textil-Chemie. **2**. Heft 24 (1903).

Tetraäthyldiamidotriphenylkarbinol-sulfat lässt nach Lemoult[1] nur einen Streif mit etwas grösserer Wellenlänge als D hindurch.

Tetraäthylindamin giebt nach Bremer[2] in Alcohol zwei Bänder bei 6594 und 6052. Der erste Streif liegt in Chloroform bei 6573, in Wasser bei 6739, in Schwefelkohlenstoff bei 6648, der zweite in Wasser bei 6153.

Tetraäthylindaminsulfid giebt nach Althausse und Krüss[3] in Alcohol Bänder bei 6565 und 6042.

Tetraäthylthioninchlorid giebt nach denselben in Alcohol Bänder bei 6586 und 6065. Bremer[2] giebt für den ersten Streif in Wasser 6760, in Alcohol 6621, in Chloroform 6617, in Schwefelkohlenstoff 6674.

Tetrabromdinitrofluoresceïn giebt nach Vogel[4] in Alcohol einen Absorptionsstreif bei 5325.

Tetrabromfluoresceïn giebt nach G. Krüss[3] in Alcohol mit einer Spur Schwefelsäure Bänder bei 5150 und 4884. Für den ersten Streif findet E. Vogel[5] bei Substitution im Phtalsäurerest: in alkalischem Wasser: 510, in alkalischem Alcohol 522, bei Substitution in den Resorcinresten: in alkalischem Wasser 5175, in alkalischem Alcohol 522. Für Tetrabromfluoresceïnkalium in Wasser giebt Formánek[6] 5160. Siehe Eosin.

Tetrabromfluoresceïnmethylester in Alcohol giebt nach Formánek[6] Bänder bei 5335 und 4955, das Kalisalz Bänder bei 5317 und 4937.

Tetrabrommethylenviolett giebt nach Gnehm und Kaufler[7] in Toluol: 580 und 536, in Anisol: 585 und 545, in Nitrobenzol: 590 und 557, in concentrirter Schwefelsäure: Absorption im Roth und 612, in Eisessig 596 und 551, in Eisessig + Schwefelsäure: 605 und 560, in Amylalcohol: 600 und 557, in Amylalcohol + alcoholischem Kali: 625 und 580.

Tetrabromresorcinphenylaceteïn giebt nach Cohn[8] in alkalischem Alcohol stark verdünnt ein Band im Grün, ein schwächeres zwischen Grün und Blau.

Tetrabromrosolsäure zeigt nach Krüss[9] in alkalischer wässriger Lösung ein Band 5664, in alkalischer alcoholischer Lösung 5769.

Tetrabromtetrajodfluoresceïn liefert nach E. Vogel[5] den Hauptstreif in alkalischem Wasser bei 548, in alkalischem Alcohol bei 560.

Tetracetylmorphin giebt nach Hartley[10] in Alcohol ein Band 2926—2572, welches sich allmählich auf 2864—2745 zusammenzieht, während die Endabsorption langsam bis 2300 zurückgeht.

1) P. Lemoult, C. R. **132**. p. 784—787 (1901).
2) H. Bremer, Dissertation Erlangen 1890.
3) M. Althausse und G. Krüss, Ber. chem. Ges. **22**. p. 2065—2070 (1889).
4) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse . . . Berlin 1889, p. 375.
5) E. Vogel, Wiedem. Ann. **48**. p. 449—472 (1893).
6) J. Formánek, Zs. f. Farben- u. Textil-Chemie. **2**. Heft 7, 8, 9 (1903).
7) R. Gnehm und F. Kaufler, Ber. chem. Ges. **37**. p. 3032—3033 (1904).
8) G. Cohn, J. f. pract. Chem. **156**. p. 384—410 (1898).
9) G. Krüss, Ber. chem. Ges. **18**. p. 1426—1433 (1885).
10) W. N. Hartley, Phil. Trans. **176**. p. 471—521 (1885).

trachlorfluoresceïn giebt nach E. Vogel[1]), wenn die Cl im Phtalsäurerest substituirt sind, in alkalischem Wasser ein Band 510, in alkalischem Alcohol 522.

trachlorkohlenstoff, siehe Kohlenstofftetrachlorid.

trachlortetrabromfluoresceïn giebt nach E. Vogel in den gleichen Lösungsmitteln 537 resp. 548.

trachlortetrajodfluoresceïn giebt nach demselben ebenso 548 resp. 560. Formánek[2]) giebt für das Na-Salz in Wasser 5175 und 5040, in Alcohol 5579 und 5159.

trachlorthiodiphenylamin zeigt nach Unger und Hofmann[3]) in heisser Schwefelsäure violette Farbe mit einem scharfen Band bei 596.

tracosan. Coblentz[4]) findet im Ultraroth Linien und Bänder bei: 2.3—2.4 μ, 3.4, 5.7—5.8, 6.2—6.4, 6.85, 7.3, 7.7—7.9, 8.6, 9.25, 9.7—9.9, 10.1, 11.2—11.5, 12.2—12.3, 13.9.

trahydrobenzol absorbirt nach Hartley und Dobbie[5]) nur continuirlich von etwa 270 an.

trahydroberberin giebt nach Dobbie und Lauder[6]) in Alcohol ein Band 3080—2615, welches sich bei Verdünnung auf 3009—2749 zusammenzieht, während die Endabsorption bis 242 zurückgeht. Siehe Fig. 58.

trahydrochinolin absorbirt nach Hartley[7]) in Alcohol von etwa 332 an. Bei Verdünnung auf 1:1175 erscheint ein Band 3171—2740. Es verschwindet bei Verdünnung auf 1:1225, dann tritt ein zweites auf: 2701—2310. Das Hydrochlorid giebt ebenfalls zwei bei verschiedener Verdünnung sichtbare Bänder, dass erste erscheint bei Verdünnung 1:175 bei 3245—2798, verschwindet bei 1:1000. Bei 1:1125 erscheint das zweite: 2740—2310. Siehe Fig. 35.

trahydropapaverin giebt nach Dobbie und Lauder[6]) in Alcohol ein Band 3009—2615, welches sich nur wenig zusammenzieht bis 2981—2633, während die Endabsorption zurückgeht. Siehe Fig. 56.

trajoddichlorfluoresceïn giebt nach Vogel[1]) in alkalischem Wasser ein Band 540, in alkalischem Alcohol 5565.

trajodfluoresceïn siehe Erythrosin.

tramethoxylindigodicarbonsäure löst sich nach Liebermann[8]) in Wasser mit etwas Ammoniak mit blauer Farbe und zeigt das Absorptionsspectrum der Indigokarminlösung. In concentrirter Schwefelsäure ist die

1) E. Vogel, Wiedem. Ann. **43**. p. 149—172 (1891).
2) J. Formanek, Zs. f. Farben- u. Textil-Chemie. **2**. Heft 19 (1903).
3) O. Unger und K. A. Hofmann, Ber. chem. Ges. **29**, 2. p. 1362—1368 (1896).
4) W. W. Coblentz, Astrophys. J. **20**. p. 207—226 (1904).
5) W. N. Hartley and J. J. Dobbie, Trans. chem. soc. **77**. p. 846—850 (1900).
6) J. J. Dobbie and A. Lauder, Trans. chem. soc. **83**. p. 605—625 (1903).
7) W. N. Hartley, Trans chem. soc. **47**. p. 685—757 (1885).
8) C. Liebermann, Ber. chem. Ges. **19**. p. 351—354 (1886).

Farbe veilchenblau, man sieht ein scharfes Absorptionsband von D bis F. Dagegen giebt Krüss[1]) in Schwefelsäure zwei Bänder: 5632 und 5162.

Tetramethyläthylbenzylpararosanilinchlorid giebt nach Formánek[2]) in Wasser Bänder bei 5857 und 5357.

Tetramethylamidodiphenoxazimiumjodid absorbirt nach Möhlau und Uhlmann[3]) von B½C bis E und zeigt darin drei Maxima bei etwa C⅓D, D und D⅗E.

Tetramethylbenzylpararosanilinchlorid zeigt nach Formánek[2]) in Wasser Bänder bei 5845, 5276.

Tetramethyldiamido-metaoxytriphenylkarbinolchlorid giebt nach Formánek[2]) den Hauptstreif bei 6171.

Tetramethyldiamidotriphenylkarbinoloxalat lässt nach Lemoult[4]) nur einen Streif mit etwas grösserer Wellenlänge als D hindurch.

Tetramethyldiamidotriphenyl-karbinol-o-sulfosäure giebt nach Formánek[2]) den Hauptstreif auf 6239.

Tetramethyldibenzylpararosanilinchlorid giebt nach demselben in Wasser Bänder bei 5870 und 5312.

Tetramethyldiphenylpararosanilin (HCl-Salz), giebt nach Katz[5]) in Wasser 590 und 539, in Alcohol 590 und 5515, in Benzol 599 und 5585, in Chloroform 590.

Tetramethylindaminsulfid giebt nach Althausse und Krüss[6]) in Alcohol ausser einem nicht messbaren Band im äussersten Roth noch 6518, 5963.

Tetramethylparadiamido-metaamidotriphenylkarbinolchlorid giebt in Wasser nach Formánek[7]) einen Doppelstreif, der in sehr verdünnten Lösungen zu einem bei 6159 zusammenfliesst.

Tetramethylparadiamido-metaoxytriphenylkarbinolchlorid giebt nach demselben in Wasser ein Band 6174, in Kalilauge 6102, in Alcohol 6180.

Tetramethylparadiamido-orthoamidotriphenylkarbinol; die wässrige essigsaure Lösung zeigt nach demselben sehr verdünnt ein Band 6189.

Tetramethylparadiamido-orthooxytriphenylkarbinolchlorid giebt nach demselben in Wasser ein Band 6207, in Kalilauge 6058, 5603, in Alcohol 6177.

Tetramethylparadiamido-paraoxytriphenylkarbinolchlorid giebt nach demselben in Wasser ein Band 6021, in Kalilauge 5687, 5152, in Alcohol 5991.

1) G. Krüss, Zs. f. physik. Chem. **2**. p. 312–337 (1888).
2) J. Formánek, Zs. f. Farben- u. Textil-Chemie. **2**. Heft 21 (1903).
3) R. Möhlau und K. Uhlmann, Liebigs Ann. **289**. p. 90–130 (1896).
4) P. Lemoult, C. R. **132**. p. 784–787 (1901).
5) G. J. Katz, Dissert. Erlangen 1898.
6) M. Althausse und G. Krüss, Ber. chem. Ges. **22**. p. 2065–2070 (1889).
7) J. Formánek, Zs. f. Farben- u. Textil Chemie. **2**. Heft 7, 8, 9 (1903).

etramethylpararosanilinchlorid giebt nach Formánek[1]) in Wasser Bänder bei 5850 und 5144.

etramethylphenylpararosanilinchlorid giebt nach Formánek[2]) Bänder bei 5927 und 5366.

etramethylrosamin zeigt nach Heumann und Rey[3]) in Wasser und Alcohol blaurothe Farbe und einen intensiven Streif im Grün mit schwacher Absorption bis zum Blau.

etranitrofluoresceïn giebt nach Krüss[4]) in Wasser ein Band 4890, welches durch Zusatz von Kalilauge nicht verändert wird. In Alcohol liegt dasselbe bei 5238, mit Kalilauge bei 5004.

etrazoindigochlorid giebt nach Eder[5]) ein starkes Band bei 565, ein schwächeres bei 517, die bei grösserer Concentration zusammenfliessen.

etroxyanthrachinolinchinon = Dioxyalizarinblau, giebt nach Graebe und Philips[6]) ein sehr characteristisches Spectrum mit drei Bändern, die nach der Scala von Bunsen angegeben werden. Danach liegen sie etwa bei 672—632, 608—592, 516—510 (sehr schwach).

'hallen ist von Morton[7]) aus Petroleumrückständen dargestellt, sein Fluorescenz- und Absorptionsspectrum beschrieben und gezeichnet. Eine Reduction auf Wellenlangen ist nicht möglich.

'hebaïn in Alcohol absorbirt nach Hartley[8]) von etwa 325 an. Bei starker Verdünnung tritt ein Band 3171—2568 auf, welches sich schliesslich zusammenzieht zu 2976—2863. Die Endabsorption weicht dabei immer mehr zurück.

'heobromin. Krukenberg und Wagner[9]) behandeln mit Chlorwasser und einer Spur Salpetersäure, verdunsten, lösen Rückstand in Wasser. Er zeigt: Absorption bis B, ein Band E bis F, Absorption von G $^1/_2$ H an.

'hiodiphenylamin zeigt nach Hofmann[10]) in Schwefelsäure ein breites Band bei 520, ein schmales bei 478, ein breites bei 461.

'hiofluoresceïn hat nach Gattermann[11]) einen Absorptionsstreif bei 586.

'hiomelansäure absorbirt nach Hagenbach[12]) von etwa 620 an.

'hionin giebt nach Bernthsen[13]) in Alcohol ein Band bei 610. Das salz-

1) J. Formanek, Zs. f. Farben- u. Textil-Chemie. **2.** Heft 7, 8, 9 (1903).
2) J. Formanek, Zs. f. Farben- u. Textil-Chemie. **2.** Heft 21 (1903).
3) K. Heumann und H. Rey, Ber. chem. Ges. **22.** p. 3001—3004 (1889).
4) G. Krüss, Ber. chem. Ges. **18.** p. 1426—1433 (1885).
5) J. M. Eder, Wien. Ber. **111.** IIb. p. 1018—1023 (1902).
6) C. Graebe und A. Philips, Liebigs Ann. **276.** p. 21—35 (1893).
7) H. Morton, Phil. Mag. (4) **46.** p. 89—102 (1873); Pogg. Ann. **148.** p. 292—297 (1873). Pogg. Ann. **155.** p. 551—579 (1875).
8) W. N. Hartley, Phil. Trans. **176.** p. 471—521 (1885).
9) C. F. W. Krukenberg und H. Wagner, Zs. f. Biologie. **21.** p. 25—40 (1885).
10) K. A. Hofmann, Ber. chem. Ges. **27**, 3. p. 3320—3321 (1894).
11) L. Gattermann, Ber. chem. Ges. **32**, **1.** p. 1127—1135 (1899).
12) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146.** p. 65—89, 232—257, 375—405, 508—538 (1872).
13) A. Bernthsen, Liebigs Ann. **230.** p. 173—211 (1885).

saure Thionin giebt nach ihm in Alcohol zwei Bänder bei 605 und 565. Krüss[1]) giebt 6065, 5874 und 5637. Bremer[2]) sieht auch nur zwei Bänder bei 6069 und 5644.

Thionol, salzsaures, giebt nach Bernthsen[3]) in Natronlauge Bänder bei 595 und 515.

Thionolin giebt nach Bernthsen[3]) in Alcohol Bänder bei 595 und 560. Dagegen giebt Krüss[1]) 5752, 5507. Für salzsaures Thionolin findet Bernthsen in Alcohol 595 und 555.

Thiophen absorbirt nach Pauer[4]) sowohl flüssig wie als Dampf im Ultraviolett continuirlich von etwa 250 an. Nach Hartley und Dobbie[5]) absorbirt eine Lösung mit 0.084 g in 20 cm³ Alcohol bei 1 mm Schicht von 2513 an, in 100 Alcohol von 2469, in 500 Alcohol von 2123, in 2500 Alcohol von 2322 an.

Thiopyronin giebt nach Formánek[6]) in Wasser zwei Bänder bei 5645 und 5282.

Thulium siehe § 342.

Thymol ist im Ultraviolett von Hartley und Huntington[7]) untersucht. Sie finden ein starkes Band von etwa 330 bis 280, und Endabsorption, welche von etwa 235 an bei Verdünnung langsam zurückweicht. Im Ultraroth findet Coblentz[8]) Absorptionslinien und Bänder bei 2.9 μ, 3.4, 3.9–4.1, 5.3–5.5, 6.15, 6.3, 6.6, 6.95, 7.5–7.7, 7.85, 8.2, 8.65, 9.2–9.4, 9.95, 10.55, 10.9–11.0, 11.65, 12.3, 13.6, 14.4.

Tolidin wird von Grebe[9]) in Combination mit vielen Körpern, wobei Azofarbstoffe entstehen, untersucht bei Lösung in Schwefelsäure. Es sind:
T + Naphthionsaures Na und Resorcin (= Congo 4 R);
T + 2 Naphthionsaures Na (= Benzopurpurin 4 B);
T + Naphthionsaures Na und Naphtholmonosulfosaures Na (= Congo Corinth B);
T + β-Naphtylamindisulfosaures Na und β-Naphtylaminmonosulfosaures Na (= Brillant Congo R);
T + 2 α-Naphtolsulfosaures Na (= Azoblau);
T + 2 α-Naphtylaminsulfosaures Na (= Benzopurpurin 6 B);
T + 2 β-Naphtylaminsulfosaures Na (= Benzopurpurin B);
T + 2 β-Naphtylaminsulfosaures Na δ (= Deltapurpurin 7 B),

1) M. Althausse und G. Krüss, Ber. chem. Ges. **22** p. 2065–2070 (1889).
2) H. Bremer, Dissert. Erlangen 1890.
3) A. Bernthsen, Liebigs Ann. **230**. p. 173–211 (1885).
4) J. Pauer, Wiedem. Ann. **61**. p. 365–379 (1897).
5) W. N. Hartley and J. J. Dobbie, Trans. chem. soc. **73**. p. 598–606 (1898).
6) J. Formánek, Zs. f. Farben- u. Textil-Chemie. **2**. Heft 7, S. 9 (1903).
7) W. N. Hartley und A. K. Huntington, Phil. Trans. **170**. I. p. 257–274 (1879).
8) W. W. Coblentz, Astrophys. J. **20**. p. 207–226 (1904).
9) C. Grebe, Zs. f. physik. Chem. **10**. p. 673–698 (1892).

T + Methyl-β-Naphtylaminsulfosäure δ und β-Naphtylaminsulfosäure δ (= Rosazurin G);

T + 2 Methyl-β-Naphtylaminsulfosaures Na δ (= Rosazurin B).

Alle diese Farbstoffe absorbiren nur die langen Wellen bis etwa D hin.

luidin. Russell und Lapraik[1]) geben für den Körper: Bänder 711 700, 653 646, von 630 an. Siehe Ortho- und Paratoluidin.

luidinroth hat nach Eder[2]) in Gelatine ein Absorptionsband bei 561.

luol. Im Ultraroth findet Puccianti[3]) Absorptionsmaxima mit der in Klammer beigefügten Stärke der Absorption in Procenten: 0.87 μ (3 %), 1.03 (8 %), 1.16 (14 %), 1.44 (10 %), 1.70 (74 %), 2.18 (80 %), 2.34 (90 %, Doppelband), 2.5 (98 %), 2.64 (80 %). Coblentz[4]) sieht folgende Linien und Bänder: 1.7 μ, 1.95, 2.2, 2.5, 3.3, 3.8, 5.1, 5.35, 5.5, 5.7 5.8, 6.2, 6.2 6.4, 6.4--6.6, 6.7, 6.85, 7.2—7.3, 7.65, 8.0, 8.6, 8.7, 9.25, 9.65, 10.1 10.2, 11.15, 11.25, 12.0, 12.9 13.1, 13.75. Im sichtbaren Spectrum geben Russell und Lapraik[1]) Absorption bis 725, 716- 708, 650 632, 616—608. Spring[5]) sieht 6130, 5630, 6207 (schwach). Im Ultraviolett untersuchen Hartley und Huntington[6]). Bis zur Verdünnung 1 : 1000 Alcohol ist continuirliche Absorption bis etwa 271 vorhanden, dann löst sich an der Grenze ein sehr scharfes schmales Band ab, gleich dahinter beginnt continuirliche Absorption. Bei der Verdünnung 1 : 2000 löst sich ein zweites Band bei etwa 263 ab, die starke Endabsorption beginnt dann bei etwa 230. Beide Bänder sind noch kräftig bei 1 : 3000. — Pauer[7]) findet in flüssigem Toluol die Bänder bei 2705 2680, 2637 2615 und Andeutung eines dritten Bandes. In alcoholischer Lösung findet er: Bänder 273 268, 266 264, 263 2615. Der Dampf soll zahlreiche regellos liegende Linien zwischen 268 und 217 zeigen in Wahrheit wird es sich wohl um ein Bandenspectrum handeln. Siehe pag. 369. Auch Wood[8]) erwähnt das Band bei 270, unter 200 findet er metallische Absorption. Es liegt noch eine Abhandlung von Konic[9]) vor, die mir nicht zugänglich ist.

iäthylamin absorbirt nach Hartley und Huntington[6]) continuirlich von etwa 370 an.

iäthylmelamin absorbirt nach Hartley, Dobbie und Lauder[10]) continuirlich von etwa 259 an.

1) W. J. Russell and W. Lapraik, J. chem soc. **39**. p. 168 173 (1881).
2) J. M. Eder, Wien. Ber. **92**. II. p. 1346 1372 (1885).
3) L. Puccianti, Nuovo Cim. (4) **11**. p. 241 278 (1900).
4) W. W. Coblentz, Astrophys. J. **20**. p. 207 226 (1904).
5) W. Spring, Bull. acc. Belg. (3) **33**. p. 165 195 (1896).
6) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans. **170**, I. p. 257 274 (1879).
7) J. Pauer, Wiedem. Ann. **61**. p. 363 379 (1897).
8) R. W. Wood, Proc. Americ. Ac. **39**. p. 51 66 (1903).
9) J. S. Konic, Poln. Wiss. Jahrg. **3**. p. 115 118 (1882)*. Beibl. **8**. p. 506 (1884).
10) W. N. Hartley, J. J. Dobbie and A. Lauder, Trans. chem. soc. **79**. p. 848—863 (1901).

Triäthylisomelamin absorbirt nach denselben von etwa 250 an.

Triamidoazobenzol siehe Bismarckbraun.

Tribromflavopurpurin zeigt nach Krüss[1] in Schwefelsäure verdünnt Bänder bei 5374, 4984.

Tribrommononitrofluoresceïn giebt nach Vogel[4] in Alcohol nur ein Band bei 5325.

Trimethylamin absorbirt nach Hartley und Huntington[3] von etwa 315 an.

Trimethylanthragallol zeigt nach Krüss[1] in Schwefelsäure Bänder bei 5541, 5075.

Trimethylbenzol giebt nach Hartley und Huntington[3] ein Band etwa 275—245, continuirliche Absorption von 240 an. Bei Verdünnung auf 1 : 2000 löst sich das Band in drei schmale scharfe Bänder, welche bis zu etwa 1 : 3000 bestehen bleiben.

Trimethylcarbinol erzeugt nach Hartley[2] im Ultraviolett nur continuirliche Absorption.

Trimethylrosanilin, siehe Hofmanns Violett.

Trimethyltriphenylpararosanilin (HCl-Salz) liefert nach Katz[4] in Aether 5975 und 5585, in Benzol 608 und 545, in Alcohol 5795, in Chloroform 589.

Trinitrophenol siehe Pikrinsäure.

Trioxyalizarinblau hat nach Schmidt und Gattermann[5] in Schwefelsäure zwei Absorptionsstreifen bei längeren Wellen.

Trioxyanthrachinolinchinon giebt nach Graebe und Philips[6] in Schwefelsäure Bänder bei etwa 630—612 und 590—556.

Triphenylmethan giebt nach Hartley[3] ein Band 398—393, welches sich allmählich bei Verdünnung auf 389—373 zusammenzieht, während die Endabsorption bis 271 zurückgeht. Beim weiteren Verdünnen löst sich ein zweites Band 261—231 ab, welches sich bis 256—247 zusammenzieht. Die Endabsorption beginnt dann bei 225. Siehe Fig. 72.

Triphenylpararosanilinchlorid giebt nach Formánek[8] in Alcohol ein Band bei 5918.

Triphenylrosanilinchlorid giebt nach Formánek[8] in Alcohol ein Band bei 5961.

Tropaeolin O = Metadioxyazobenzolsulfonat des Na, absorbirt nach Hartley[7] in dicker Schicht von 600 an. Bei Verdünnung erscheint ein Band

1) G. Krüss, Zs. f. physik. Chem. **2**. p. 312—337 (1888).
2) W. N. Hartley, J. chem. soc. **39**. p. 153—168 (1881).
3) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil Trans. **170**. I. p. 257—274 (1879).
4) G. J. Katz, Dissert. Erlangen 1898.
5) R. E. Schmidt und L. Gattermann, J. f. pract. Chem. (2) **44**. p. 103—109 (1891).
6) C. Graebe und A. Philips, Liebigs Ann. **276**. p. 21—35 (1893).
7) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. **51**. p. 153—202 (1887).
8) J. Formánek, Zs. f. Farben- u. Textil-Chemie. **2**. Heft 21 (1903).

530—274, welches sich allmählich bis 459—380 zusammenzieht, dann verschwindet; nun wird Alles durchgelassen. Siehe Fig 77.

opaeolin 000 Nr. 1[1]) = p-Benzolsulfosäure-azo (4) α-Naphtol, Na-Salz; auch Orange I genannt. Nach Hartley[2]) giebt es ein Band 562—380, welches sich bei Verdünnung auf 444—441 zusammenzieht. Siehe Fig. 78.

opaeolin 000 Nr. 2[1]) = p-Benzolsulfosäure-β-Naphtol, Na-Salz, auch Mandarin oder Poirier's Orange II genannt. Nach Hartley[2]) giebt dies ein Band 562—361, welches sich auf 501—441 zusammenzieht. Siehe Fig. 78.

racin. Dies ist ein sehr merkwürdiger Farbstoff, welchen Church[3]) in den Federn des afrikanischen Vogels Turako entdeckt hat. Er ist in Wasser löslich und enthält Kupfer. Das Spectrum ist dem des Blutes ausserordentlich ähnlich, zeigt Bänder auf D und E und Absorption von F 1/2 G an. Ray Lankester[4]) bemerkt, dass es vom Blutspectrum deutlich verschieden sei. Dann giebt Krukenberg[5]) Zeichnungen. In wässriger und alkalischer Lösung sieht er Bänder bei D 1/4 E und D 3/4 E bis E, Absorption von F 1/2 G an. Festes Turacin zeige die Bänder nach Roth verschoben: C 1/4 D—D 1/3 E und D 1/2 E bis E, Absorption von b 1/3 F an. — Turacin in Schwefelsäure giebt drei Bänder: D 1/6 E, D 3/4 E, b 1/2 F, Absorption von G an; nach einiger Zeit aber ändert sich das Spectrum: C 1/2 D, D bis D 1/2 E. Absorption von F 1/2 G an. Später giebt Church[6]) bessere Zeichnungen und Messungen von Mac Munn in Wellenlängen: Das Spectrum der Feder selbst zeige Bänder α 5999—597—571—5675 (die mittleren Zahlen begrenzen immer den dunkelsten Theil des Bandes) und β 557—5535—529—5215, Absorption von 510 an. — Das Spectrum des Farbstoffes, wie er sich direct durch Eintauchen einer Feder in Wasser mit etwas Ammoniak löst: α 579—575—5505—518, β 540—5365—511—505, δ 496—475 (schwach). Wenn man den Farbstoff isolirt darstellt, ihn mit etwas Ammoniak in Wasser löst, erhält man noch ein viertes sehr schwaches Band. Das Spectrum zeigt: γ 605—589, α 577—573—552—517, β 540—5335—521—506, δ 494—473. Gamgee[7]) findet später, dass die Aehnlichkeit mit dem Spectrum des Blutes sich auch auf das Ultraviolett erstreckt, beide Körper haben dort ein Band in gleicher Lage.

1) Diese Angaben sind nach Beilstein, Organische Chemie. Band IV. Sie stimmen nicht überein mit Nietzki, Chemie der organischen Farbstoffe, Vierte Aufl. 1901. Nach ihm stammt 000 Nr. 2 von α-Naphtol und ist = Orange I, 000 Nr. 2 stammt von β-Naphtol und ist = Orange II.

2) W. N. Hartley, Proc. chem soc. **51**. p. 153—202 (1887).

3) A. H. Church, Proc. Roy. Soc. **17**. p. 136 (1869); Phil. Trans. **159**, II. p. 627—636 (1869).

4) E. Ray Lankester, Rep. Brit. Ass. 1868. p. 113—114.

5) C. F. W. Krukenberg, Vergl.-Physiologische Studien, 5. Abth. p. 72—99 (1881).

6) A. H. Church, Phil Trans. **183** A. p. 511—530 (1892), Proc. Roy. soc. **51**. p. 399—400 (1892).

7) A. Gamgee, Proc Roy. **79**. p. 339—342 (1896).

Turmalin siehe pag. 388.

Tyrosin ist im Ultraviolett zuerst von Hartley und Huntington[1] untersucht. Sie finden ein Band etwa 285—260, Endabsorption von etwa 240 an. Dann hat sich Soret[2] wiederholt mit dieser Substanz beschäftigt. Er findet ein Band bei 271, Endabsorption von etwa 232 an. Bei Zusatz von Ammoniak verschiebe sich das Band nach langen Wellen, zu etwa 300—287. Endlich giebt Blyth[3] Messungen, das Band liege in concentrirter Lösung bei 2882—2590, bei Verdünnung gehe es bis auf 281—275 zurück.

U.

Uebersalpetersäure siehe p. 365.

Ultramarin. Es giebt verschiedene Arten Ultramarin, die am eingehendsten spectroscopisch von Wunder[4]) untersucht sind, der Zeichnungen liefert. Daraus sieht man, dass an Thonerde reiches blaues Ultramarin stark von B bis E absorbirt, das Blau aber und einen Streif im Roth, A bis B, gut hindurchlässt. An Siliciumoxyd reiches blaues Ultramarin absorbirt schwächer von B bis D, stärker dagegen im Roth von A bis B. Grünes Ultramarin giebt mässig starke Absorption von B bis F, starke von F ½ G an. Violettes Ultramarin endlich absorbirt bis B, dann stark von D ½ E bis F ½ G, dann folgt wachsende Absorption. — Auch Pitcher[5]) giebt eine kleine Zeichnung.

Untersalpetersäure siehe § 260.

Uransalze siehe § 315 ff.

Uranin = Fluoresceïnkalium, giebt nach Vogel[6]) Bänder, die in Alcohol bei 500 und 455 liegen, in Wasser 496, den zweiten kaum sichtbar. Der erste Streif soll noch bei einer Verdünnung 1 : 1.5 Millionen sichtbar sein. Krüss[7]) giebt für Fluoresceïnkalium mit Kalilauge das Band bei 1910. Formánek[8]) findet für Uranin in Wasser: 1829 und 1515; in Aethylalcohol drei Bänder: 1835, 153, 127, bei Zusatz von Ammoniak 500 und 1667.

V.

Valeriansäure giebt nach Abney und Festing[9]) im Ultraroth eine Reihe von Linien und Bändern, deren Intensität, von 0 bis 1 wachsend, in Klammer beigefügt ist: L 746 (½), B 907—913 (0—½), B 913—917 (½—1—½), B

1) W. N. Hartley and A. K. Huntington, Phil. Trans. **170**. I. p. 257—271 (1879).
2) J. L. Soret, Arch. sc. phys. et nat. (3) **10**. p. 429—491 (1883).
3) C. W. Blyth, J. chem. Soc. **75**. p. 1162—1166 (1899).
4) J. Wunder, Ber. chem. Ges. **9**. p. 295—299 (1876).
5) F. G. Pitcher, Americ. J. (3) **36**. p. 332—336 (1888).
6) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse . . . Berlin 1889.
7) G. Krüss, Ber. chem. Ges. **18**. p. 1426—1433 (1885).
8) J. Formánek, Spectralanalytischer Nachweis . . . Berlin 1900.
9) W. de W. Abney and E. R. Festing, Phil. Trans. **172**. III. p. 887—918 (1881).

917–930 (1/4–0), L 949 (1/2), L 971 (1/2), L 1002 (1/2), L 1027 (1/2), L 1040 (3/4), B 1020–1047 (0–1), 1047 (1). Siehe Taf. II.

aselin giebt nach Nutting[1] von etwa 450 an wachsende Absorption.

eratrin ist von Hartley[2]) untersucht. Es zeigt in Alcohol ein Band 3034–2818, welches sich bei Verdünnung auf 2976–2869 zusammenzieht. Die Endabsorption weicht gleichzeitig von 280 bis 230 zurück.

eratrinsäure giebt nach Dobbie und Lauder[3]) in dicker Schicht Absorption von 313 an. Bei Verdünnung entsteht ein Absorptionsband 3034–2364, welches sich in zwei spaltet: 3009–2810 und 2719—2358. Sie ziehen sich schliesslich auf 2981–2881 und 2573–2435 zusammen. Siehe Fig. 71.

esuvin ist identisch mit Bismarckbraun.

ictoriagelb oder Metanilgelb, ein Phenolfarbstoff, absorbirt einseitig das Blau. In Wasser entsteht aber mit Salpetersäure nach Formánek[4]) ein Band 5315.

W.

achholderöl siehe Juniperusöl.

asser siehe § 281—289.

asserdampf siehe § 252–253.

asserstoffsuperoxyd siehe § 263.

einfarbstoff. Ueber den Farbstoff des Rothweines siehe unter Rothwein. Der gelbe Farbstoff des Weissweines ist nicht genügend bekannt; meist wird angenommen, es sei Xanthophyll.

X.

ylidin giebt nach Coblentz[5]) im Ultraroth Linien und Bänder bei: 2.95 μ, 3.4, 3.9–4.1, 4.3, 5.3, 5.6—5.8, 6.15, 6.6, 6.8, 7.3, 7.75, 8.2, 8.65, 9.15, 9.75, 9.8–10.0, 10.1–10.3, 10.85, 11.45, 12.25, 13.55.

ylol. Siehe unter Metaxylol, Orthoxylol, Paraxylol. Ausserdem finde ich noch folgende Angaben: Nach Russell und Lapraik[6]) giebt Xylol im sichtbaren Spectrum Bänder bei 718–708, 640–632, 616–610. Spring[7]) sieht Bänder bei 6369 und 6110. Martens[8]) berechnet aus der Dispersion, dass bei 137 $\mu\mu$ ein Absorptionsmaximum liegen müsse. Nutting[1]) findet von 350 an wachsende Absorption. Rubens[9]) findet im Ultraroth

1) P. G. Nutting, Physic. Rev. 13. p. 193–202 (1901).
2) W. N. Hartley, Phil. Trans. 176. p. 471–521 (1885).
3) J. J. Dobbie and A. Lauder, Trans. chem. soc. 83. p. 605–625 (1903).
4) J. Formanek, Spectralanalytischer Nachweis . . . Berlin 1900.
5) W. W. Coblentz, Astrophys. J. 20. p. 207–226 (1904).
6) W. J. Russell and W. Lapraik, J. chem. soc. 39. p. 168–173 (1881).
7) W. Spring, Bull. acc. Belg. (3) 33. p. 165–195 (1896).
8) F. F. Martens, Drudes Ann. 6. p. 603–640 (1901).
9) H. Rubens, Wiedem. Ann. 45. p. 238–261 (1892).

zwischen 0.7 und 2.5 μ wachsende Absorptionsconstanten; Rubens und Aschkinass[1]) geben an, Xylol sei für die Reststrahlen des Fluorit (24 μ, 31 μ) leidlich durchlässig.

Z.

Zircone siehe § 328.

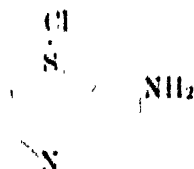
NACHTRÄGE ZU KAPITEL III.

Zu p. 206: Auf den ersten Absatz von p. 206 muss der letzte Absatz von p. 208 und der erste Absatz von p. 209 sowie die Figuren 18 und 19 folgen.

Zu p. 213: Der zweite Absatz des § 153 muss lauten: Nach Gadamer (Arch. Pharm. **240** p. 19. (1902)) kommt inactives Corydalin in zwei Modificationen vor, deren eine den Schmelzpunkt bei 134—135°, die andere bei 158—159° hat. Nur die zweite kann in Dextro-Corydalin und inactives Corydalin zerlegt werden. Die erste Modification mit niedrigem Schmelzpunkt kann entweder eine andere Structur haben oder eine stereoisomere Modification sein. Die Thatsache, dass ihr Spectrum mit dem des natürlichen Corydalin nach Dobbie und Lauder (Trans. chem. soc. **83** p. 605 (1903)) identisch ist, spricht sehr zu Gunsten der Annahme identischer Structur.

Zu p. 300: Formánek[2]) hat kürzlich die Beziehungen zwischen der Constitution und Absorption für die Thiazime und Thiazone untersucht, und zwar an ihren Chloriden in wässriger, alcoholischer und amylalcoholischer Lösung.

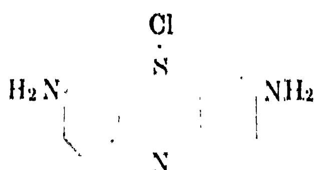
Der einfachste unter diesen Körpern ist das Monamidothiodiphenylaminchlorhydrat; es besteht aus zwei Benzolringen, die durch S und N in folgender Weise verbunden sind:



Die zweite Substanz ist Thioninchlorid, bei welchem zwei Amido-Gruppen an die Benzolringe angehängt sind, welche sich rechts und links von dem S- und N-Atom befinden:

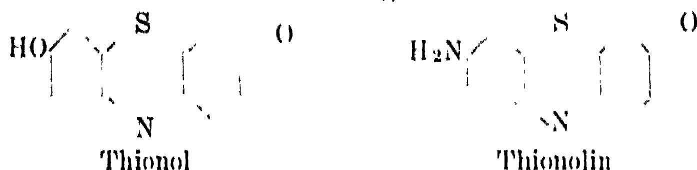
1) H. Rubens und E. Aschkinass, Wiedem. Ann. **64**. p. 602—605 (1898).

2) J. Formánek, Ueber die Beziehungen zwischen Constitution und Absorptionsspectrum der Thiazime und Thiazone. Zs. f. Farben- und Textil-Industrie. **4**. Heft 2 und 3 (1905).



n linken Ring befindet sich die Amidogruppe am sechsten Kohlenstoffatom, ı rechten Ringe am zweiten; der linke Ring ist nur einfach an S und N ·bunden, der rechte doppelt. Alle übrigen Thioninchloride entstehen aus diesem, dem ein oder mehrere Alkylradicale an die Stelle von Wasserstoffatomen in ·n NH_2-Gruppen treten. Sind zwei Alkylradicale mit demselben N verbunden, nennt man das Product asymmetrisch, dagegen symmetrisch, wenn sie gleichässig rechts und links vertheilt sird. Formánek hat achtzehn Aethyl- und ethyl-Derivate untersucht.

Die Thionol- und Thionolin-Verbindungen haben die Constitution



Thionol Thionolin

der H_2N-Gruppe können die H durch Alkylradicale ersetzt werden. Nur vei solche Derivate wurden untersucht. Vergleicht man die Absorptionsectra der Thiazime und Thiazone mit den Absortionsspectren von Rosanilinrbstoffen, Rosaminen und Phtaleïnen, so findet man, dass concentrirte Lösungen eser Farbstoffe ähnliche Absorptionsspectra liefern. Bei stark verdünnten isungen findet man aber bedeutende Unterschiede: das Maximum des Hauptsorptionsstreifens liegt nicht in der Mitte, sondern ist nach längeren Wellen n verschoben.

Alle Thiazime und Thiazone geben zwei starke Bänder, deren Maxima messen wurden; das erste Band von Roth an ist das Hauptband; das zweite s Nebenband. In wässriger Lösung fand sich:

Name der Substanzen	Bänder	
Monamidothiodiphenylaminchlorhydrat . .	5559	5152
Thioninchlorid	6025	5594
Monomethylthioninchlorid	6111	5682
Monoäthylthioninchlorid	6122	5707
Sym. Dimethylthioninchlorid	6201	5745
Sym. Diäthylthioninchlorid	6216	5757
Asym. Dimethylthioninchlorid	6380	5870
Asym. Diäthylthioninchlorid	6410	5909
Trimethylthioninchlorid	6517	5961
Dimethyläthylthioninchlorid	6530	5974
Diäthylmethylthioninchlorid	6550	6002
Triäthylthioninchlorid	6559	6016

Name der Substanzen	Bänder	
Tetramethylthioninchlorid	6675	6084
Trimethyläthylthioninchlorid	6685	6099
Dimethyldiäthylthioninchlorid	6700	6114
Triäthylmethylthioninchlorid	6715	6129
Tetraäthylthioninchlorid	6730	6143
Thionolchlorhydrat	6845	5445
Thionolinchlorhydrat	5922	5475
Dimethylthionolinchlorhydrat	6223	5732
Diäthylthionolinchlorhydrat	6255	5770

Vergleicht man die Absorptionsspectra von Thionol und Thionolin mit dem von Thioninchlorid, so sieht man, dass der Ersatz der Amidogruppe durch eine Hydroxylgruppe eine Verschiebung nach Violett verursacht.

Vergleicht man die Unterschiede in den Lagen der Absorptionsstreifen von wässrigen Lösungen einzelner Thioninderivate in Bezug auf ihre Muttersubstanz, Diamidothiodiphenylaminchlorid, so findet man, dass die durch den Eintritt der Alkygruppen in die Muttersubstanz bewirkte Verschiebung der Bänder theils in einem bestimmten Verhältniss zur Anzahl der eingeführten Gruppen, theils in einem Verhältniss zu den Wellenlängen der Bänder steht. Die Verschiebung des Hauptstreifens gegen den des Thioninchlorids beträgt:

Thioninchlorid	6025	Verschiebungszahl
Monomethylderivat	6114	8.9 $\mu\mu$
sym. Dimethylderivat	6201	17.6 „
asym. „	6380	35.5 „
Trimethylderivat	6517	49.2 „
Tetramethylderivat	6675	65.0 „
Monoäthylderivat	6122	9.7 „
sym. Diäthylderivat	6216	19.1 „
asym. „	6410	38.5 „
Triäthylthionin	6559	53.4 „
Tetraäthylthionin	6730	70.5 „

Die Verschiebung der Streifen nach Roth hängt also nicht nur von der Anzahl, sondern auch von der Art der in die Muttersubstanz eingeführten Gruppen ab, wie es ähnlich bei den Triphenylmethanfarbstoffen beobachtet ist. Die Aethylgruppe verschiebt stärker als die Methylgruppe; die Verschiebung erreicht ihr Maximum, wenn sämmtliche Wasserstoffe der Amidogruppen des Thionins durch Aethylgruppen ersetzt sind. Die beiden isomeren asym. Dimethylthioninchloride, welche nach den Constitutionsformeln die Methylgruppen links und rechts enthalten, liefern dasselbe Absorptionsspectrum; dasselbe gilt vom asym. Diäthylthionin. Auch das Dimethyldiäthyl- und das Diäthyldimethylthioninchlorid geben identische Spectra.

Dividirt man die Verschiebungszahlen der Methylderivate durch die der

ntsprechenden Aethylderivate, so erhält man immer ungefähr dieselbe Zahl ämlich:

8.9 : 9.65 = 0.9222 für CH_3HN und NHC_2H_5

17.6 : 19.1 = 0.9214 „ CH_3HN – $NHCH_3$ und C_2H_5HN – NHC_2H_5 (sym.)

35.5 : 38.5 = 0.9220 „ $(CH_3)_2N$ und $N(C_2H_5)_2$ (asym.)

49.2 : 53.4 = 0.9213 „ $(CH_3)_2N$ – $NHCH_3$ und $(C_2H_5)_2N$ – NHC_2H_5 (asym.)

65.0 : 70.5 = 0.9219 „ $(CH_3)_2N$ – $N(CH_3)_2$ und $(C_2H_5)_2N$—$N(C_2H_5)_2$.

Die Verschiebung durch eine Anzahl Methylgruppen ist also proportional er durch die gleiche Anzahl Aethylgruppen. Das Verhältniss:

$$\frac{\text{sym. Dimethylderivat}}{\text{Tetramethylderivat}} = \frac{17.6}{65.0} = 0.2705 \quad \text{und}$$

$$\frac{\text{sym. Diäthylderivat}}{\text{Tetraäthylderivat}} = \frac{19.1}{70.5} = 0.2709$$

der im Mittel 0.2707 ist eine Constante (a); das Verhältniss $\frac{17.6}{19.1} = 0.9214$ nd $\frac{65.0}{70.5} = 0.9219$, im Mittel 0.9217, ist eine zweite (b).

Ebenso erhält man für die asym. Derivate:

$$\frac{\text{asym. Dimethylderivat}}{\text{Tetramethylderivat}} \quad \frac{35.5}{65.0} = 0.5461$$

$$\frac{\text{asym. Diäthylderivat}}{\text{Tetraäthylderivat}} \quad \frac{38.5}{70.5} = 0.5460$$

der im Mittel 0.546 ist eine Constante (c); ebenso ist nahezu $\frac{35.5}{38.5} = \frac{65.0}{70.5} = 0.922$ ine Constante (d). (c) ist doppelt so gross wie (a). (b) und (d) sind gleich.

Während durch Einführung von zwei resp. vier Methylgruppen beim Thionin die Verschiebung 17.6 (sym.) oder 35.5 (asym.), resp. 65.0 $\mu\mu$ beträgt, st sie beim Diamidotriphenylkarbinol für zwei resp. vier Methyle 25.6 resp. 5.6 $\mu\mu$. Folglich ist auch das Verhältniss der Verschiebungszahlen der eine ntsprechende Anzahl von Alkylgruppen enthaltenden Thiazime und Rosanilinarbstoffe verschieden: wir haben $\frac{17.6}{65.0} = 0.270$, und $\frac{25.6}{55.6} = 0.460$.

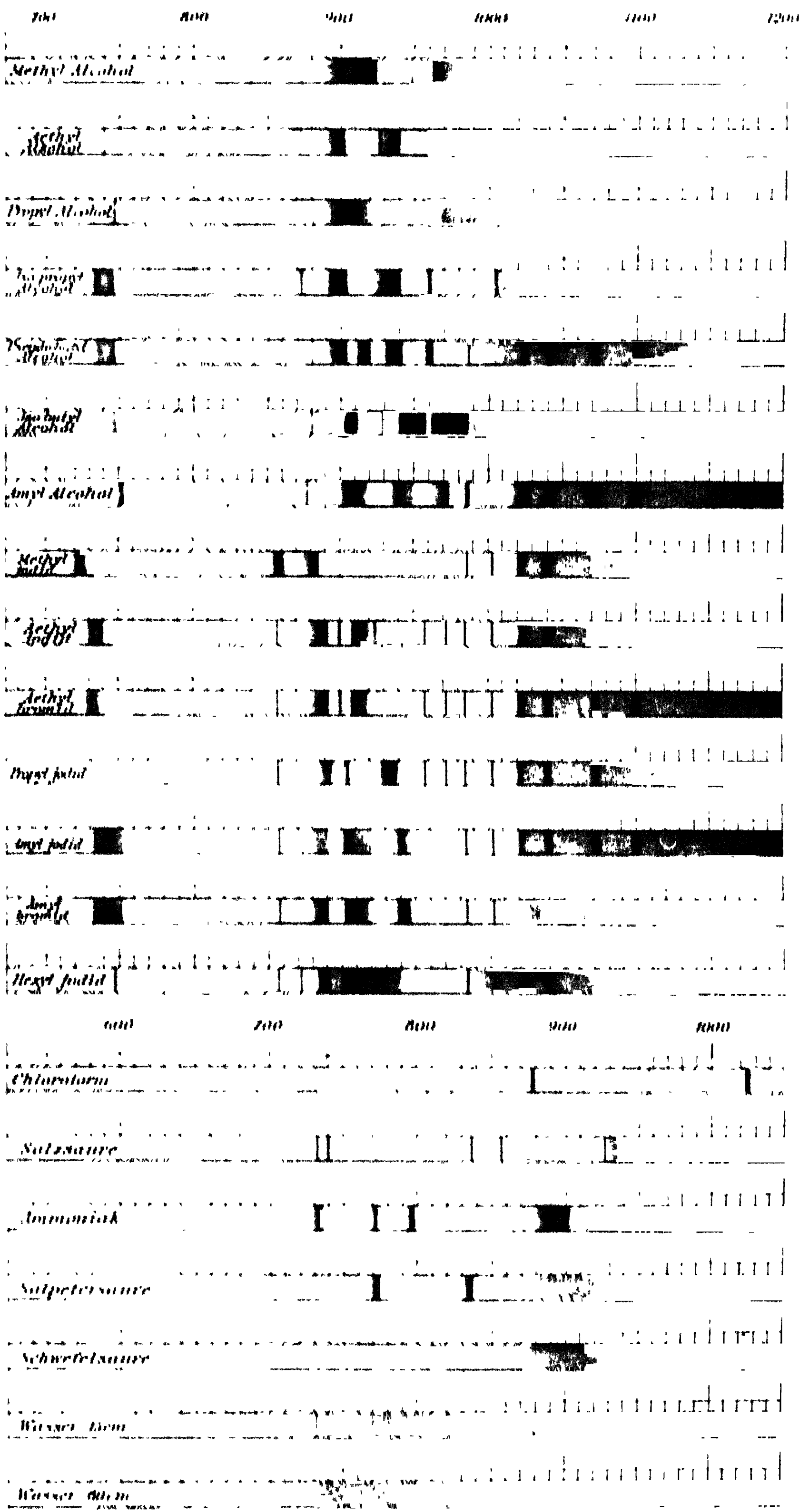
Formánek schliesst: „Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass die Grösse der Verschiebung der Absorptionsstreifen auch von der Constitution iner Grundverbindung abhängig ist, und dass die Verschiebung des Absorpionsspectrums, welche durch die Einführung von einer gleichen Anzahl der gleichartigen Alkylgruppen in das Thionin und Diamido- resp. Triamidotriphenylkarbinol stattfindet, nicht gleich sein muss, wenn auch das Verhältniss der Verschiebungszahlen von Methyl- und Aethylderivaten einer und derselben Gruppe constant ist. Diese Verschiedenheit der numerischen Werthe verschiedener Farbstoffgruppen wird auch bei dem Studium der Constitution der Farbstoffe maassgebend sein."

AUTOREN-REGISTER.

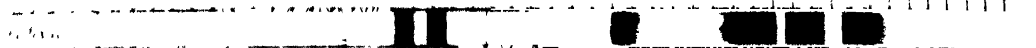
Viele Autoren, wie Abney, Formánek, Hartley, Soret und Andere kommen in dem letzten Kapitel, welches das Register von Absorptionsspectren enthält, so ausserordentlich häufig vor, dass es unzweckmässig schien, sie immer wieder hier anzuführen. Ich habe vielmehr in diesen Fällen nur angegeben: „Register“. Ferner habe ich, um dies Autorenverzeichniss nicht übermässig lang werden zu lassen, für die Citate aus dem letzten Kapitel nur die Seitenzahl, nicht den Gegenstand angegeben.

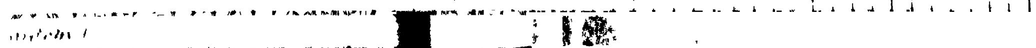
SACH-REGISTER.

Druck von J. B. Hirschfeld in Leipzig.


700
800
900
1000
1100
1200
Methyl Alcohol
Aethyl Alcohol
Propyl Alcohol
Isopropyl Alcohol
Isobutyl Alcohol
Amyl Alcohol
Methyl Jodid
Aethyl Jodid
Aethyl Bromid
Propyl Jodid
Amyl Jodid
Amyl Bromid
Hexyl Jodid
600
700
800
900
1000
Chloroform
Salzsäure
Ammoniak
Salpetersäure
Schwefelsäure
Wasser
Wasser

Tafel II.

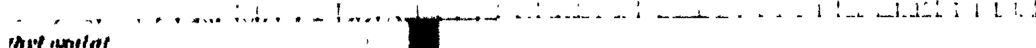


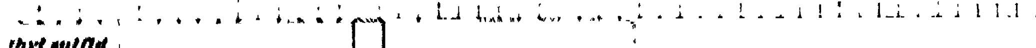


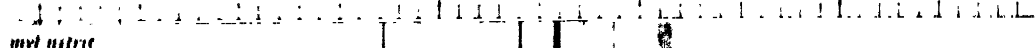








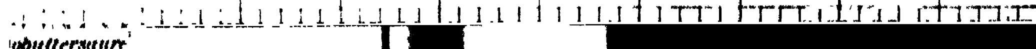




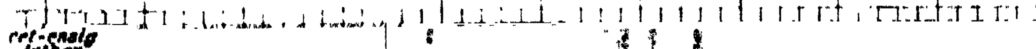


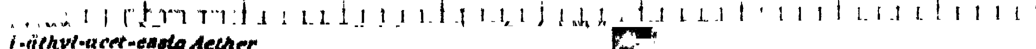


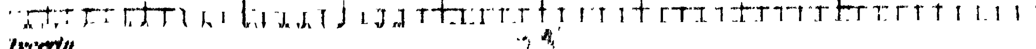


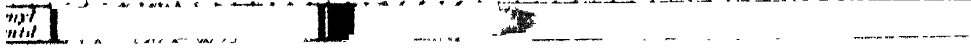
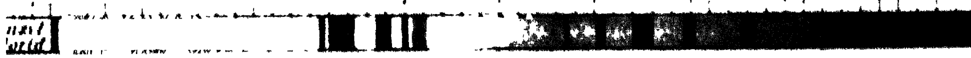
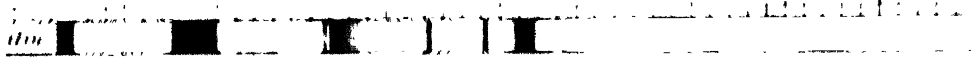


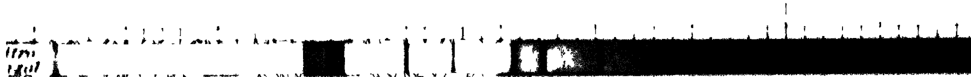






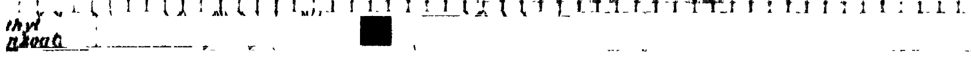


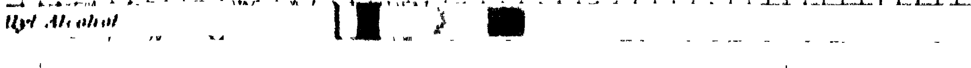





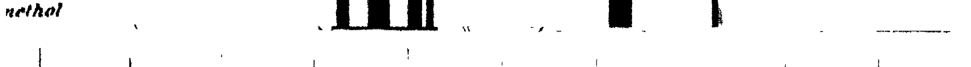















rlag von S. Hirzel-Leipzig.